N° d'ordre

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ
Troisième Cycle de Mécanique des Fluides

par

Jean HAMBURGER
Ingénieur E. C. P.

SUJET

Thermomigration de l'humidité en milieu poreux non saturé

Soutenue le 12 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

M. SANTON	Président
M. VACHAUD	Examinateurs
M. MOREAU	

GRENOBLE

N° d'ordre

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ
Troisième Cycle de Mécanique des Fluides

par

Jean HAMBURGER
Ingénieur E. C. P.

SUJET

Thermomigration de l'humidité en milieu poreux non saturé

Soutenue le 12 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

M. SANTON	Président
M. VACHAUD	Examinateurs
M. MOREAU	

GRENOBLE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT-PROPOS

Le travail rapporté dans ce mémoire a été effectué à l'Institut de Mécanique de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble.

Monsieur le Professeur L. SANTON l'a suivi avec un intérêt constant, et m'a fait bénéficier de sa très vaste culture scientifique. Il m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur G. VACHAUD, Maître de Recherches au C.N.R.S., a dirigé cette thèse avec compétence et efficacité. Je lui exprime ma reconnaissance respectueuse et amicale.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. MOREAU d'avoir accepté de faire partie du jury.

Que soient remerciés également Messieurs les Professeurs D. ELRICK, K. KING et T. GILLESPIE, de l'Université de Guelph, Ontario, qui m'ont accueilli dans leurs Laboratoires lors de mon séjour de dix-huit mois au Canada , et m'ont initié aux méthodes de la Micrométéorologie.

Je ne saurais oublier les fructueuses discussions que j'ai eues avec les personnes de l'Institut de Mécanique et qu'en particulier soit remercié Monsieur J-L. THONY pour son aide amicale.

Enfin, la belle présentation matérielle de ce mémoire est due au talent et au dévouement de Madame D. RICCIARDELLA, et de toutes les personnes du Service Reprographie de l'Institut de Mécanique, que je remercie chaleureusement.

o o

o

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544319_0031

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Equations du transport de l'humidité sous l'effet d'un gradient de teneur en eau et d'un gradient de température simultanés	5
1. Bases des équations	5
1.1. Flux d'eau liquide	6
1.2. Flux de vapeur	8
2. Les coefficients du transport	10
2.1. Phase liquide	10
2.2. Phase vapeur	14
3. Conclusion	15
CHAPITRE II - Equations du transport de l'humidité sous l'effet d'un gradient de succion (ou de teneur en eau) et d'un gradient de température simultanés	19
1. Introduction	19
2. Expressions des équations d'après CARY et TAYLOR	20
2.1. Source entropique	20
2.2. Flux	21
2.3. Expressions usuelles du flux net d'humidité	22
2.4. Transport d'humidité sous forme de vapeur	23
2.5. Transport liquide sous l'effet d'un gradient de température	25
3. Conclusions	26

.../..

CHAPITRE III - Analyse de résultats expérimentaux relatifs au transport de l'humidité sous l'effet d'un gradient de succion (ou de teneur en eau) et d'un gradient de température simultanés 29

1. WEEKS, RICHARDS et LETEY (1968) 29

1.1. Appareillage 29
1.2. Grandeurs mesurées 29
1.3. Grandeurs calculées 30
1.4. Equations de transport utilisées 30
1.5. Résultats 32

2. HANKS, GARDNER et FAIRBOURN (1967) 33

2.1. Appareillage 33
2.2. Grandeurs mesurées 33
2.3. Grandeurs rapportées 33
2.4. Résultats 34

3. LETEY (1968) 42

4. CASSEL, NIELSEN et BIGGAR (1969) 45

4.1. Appareillage 45
4.2. Grandeurs mesurées 45
4.3. Grandeurs rapportées 46
4.4. Résultats 47

5. Conclusions 51

CONCLUSION 55

ANNEXE I - Equations de PHILIP et de VRIES 61

Interaction des phases liquide et vapeur 67

ANNEXE II - Equations de CARY et TAYLOR 73

1. Relations phénoménologiques TPI 73

1.1. Introduction 73
1.2. Hypothèses de base 74
1.3. Relation entre la source entropique σ, les flux J_i et les "forces" X_j 74

2. Calcul du coefficient β intervenant dans le flux de vapeur J_v (CARY, 1972) 82

BIBLIOGRAPHIE 87

o o
o

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

CHAPITRE I

a : teneur en gaz volumique

g : accélération de la pesanteur

$g(\theta)$: facteur correctif de D_{TV}

h : humidité relative

p_v : pression de vapeur

p_{vs} : pression de vapeur saturante

q_w : flux total d'humidité, en masse

q_ℓ : flux en masse de liquide

q_v : flux en masse de vapeur

r : rayon de courbure des ménisques

z : cote

D_{va} : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

$D_{T\ell}$: coefficient de transport de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient thermique

D_{TV} : coefficient du transport de la vapeur d'eau sous l'effet d'un gradient thermique

$D_{\theta\ell}$: coefficient du transport de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de teneur en eau

$D_{\theta V}$: coefficient du transport de la vapeur d'eau sous l'effet d'un gradient de teneur en eau

K : conductivité hydraulique

J_w : flux total d'humidité (vitesse de filtration)

J_ℓ : flux d'eau liquide (vitesse de filtration)

J_v : flux de vapeur d'eau (vitesse de filtration)

$J_{T\ell}$: flux d'eau liquide dû à un gradient de température (vitesse de filtration)

J_{TV} : flux de vapeur d'eau dû à un gradient de température (vitesse de filtration)

$J_{\theta\ell}$: flux d'eau liquide dû à un gradient de teneur en eau (vitesse de filtration)

$J_{\theta V}$: Flux de vapeur d'eau dû à un gradient de teneur en eau (vitesse de filtration

M : masse moléculaire de l'eau

P : pression de la phase gazeuse

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

α : coefficient de tortuosité

γ : coefficient de température de la tension superficielle

ε : $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T}$

φ : facteur correctif de ∇T dans D_{TV}

θ : teneur en eau volumique

θ_k : teneur en eau volumique critique

ν : $\frac{P}{P - p_v}$

ρ_ℓ : masse volumique de l'eau liquide

ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau

ρ_{vs} : masse volumique de la vapeur d'eau saturante

CHAPITRE II

D_v : coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

$D(\theta)$: diffusivité hydraulique.

J_i : flux barycentrique au sens TPI.

J_q : flux de chaleur sensible.

L_{ij} : coefficient phénoménologique général au sens TPI.

L'_{ww} , L'_{wq} , L'_{qw} , L'_{qq} , L''_{ww} , L''_{wq} , L''_{qw} , L''_{qq} , L_{ww} , L_{wq} , L_{qw} , L_{qq} , $L_{\ell\ell}$, $L_{\ell q}$, $L_{q\ell}$: coefficients phénoménologiques.

Ln : logarithme naturel.

$L(T)$: chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Q, Q', Q'' : chaleur de transport.

TPI : "Thermodynamique des Processus Irreversibles".

β : facteur correctif de J_v.

$\tilde{\mu}_w$: potentiel thermodynamique.

σ : source entropique.

CHAPITRE III

$J_{\ell T}$: flux liquide dû à un gradient thermique.

$J_{\ell \psi}$: flux liquide dû à un gradient de succion.

J_{vT} : flux de vapeur dû à un gradient de température.

$J_{v\psi}$: flux de vapeur dû à un gradient de succion.

$$\Gamma_w : \frac{L_{wT}}{L_{ww}}$$

$$\Gamma_\ell : \frac{L_{\ell T}}{L_{ww}}$$

$$\alpha' : \frac{p_v D_v L(T)}{R^2 T^3}$$

$$\beta^* : \frac{d\theta}{(LnT)} \quad .$$

INTRODUCTION

1. IMPORTANCE DE LA TEMPERATURE DANS LE SOL

La cause première de la variation de la température d'un sol naturel est l'exposition journalière de la Terre au rayonnement solaire. La suite de courbes de la figure ci-après est très parlante à cet égard. Elle suggère que si la température est à peu près constante dans le temps à quelques dizaines de centimètres de profondeur, elle est loin d'être constante dans les dix premiers centimètres, zone dans laquelle l'amplitude de l'onde de température est de l'ordre de 50 % de celle de l'onde dans l'air au-dessus du sol, où la température peut varier dans certains cas en quelques heures d'une vingtaine de degrés.

S'ajoutant à l'effet du rayonnement solaire, viennent ensuite les variations irrégulières, locales, dues aux échanges rapides et aux changements de phase (évaporation, condensation, gel, etc ...)

L'influence de la température sur les transferts d'eau dans les sols a été reconnue et analysée dès 1915 par BOUYOUCOS,reprise plus tard par PENMAN (1940), KRISCHER et ROHNALTER (1940), SMITH (1943), GURR, MARSHALL et HUTTON (1952), entre autres. Ces auteurs avaient porté leurs efforts sur la migration de la vapeur d'eau dans les sols et étudié l'influence de la température sur le flux de diffusion ordinaire du gaz vapeur d'eau dans le gaz air, à travers un milieu poreux. Or l'humidité migre aussi sous forme liquide, et les "forces" motrices des flux liquides sont les gradients de succion. Ce sont PHILIP et de VRIES (1957) qui ont analysé les premiers l'influence de la température sur les deux forces motrices de la migration de l'humidité : le gradient de succion et le gradient de concentration en vapeur. Ils aboutissent à des équations où interviennent le gradient de teneur en eau (et donc le gradient de succion) et le gradient de température. CARY et TAYLOR (1960) ont proposé un système d'équations dérivé des relations plus générales de la Thermodynamique des Processus Irréversibles, relations qui prennent en compte

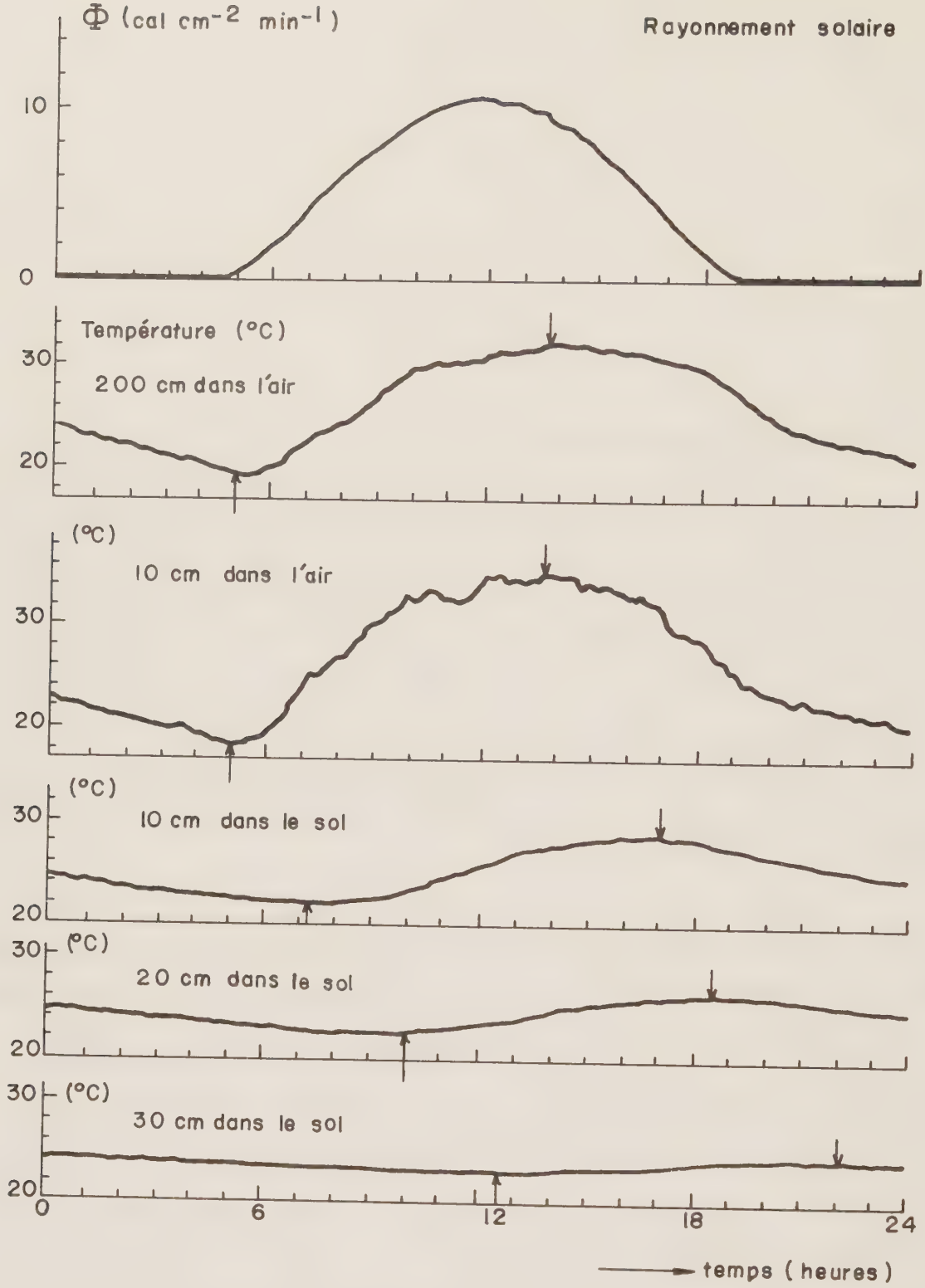


Figure I - *ENREGISTREMENTS DU RAYONNEMENT SOLAIRE, DE LA TEMPERATURE DE L'AIR ET DE LA TEMPERATURE DU SOL, LE 17 AOUT 1947 à WAGENINGEN (PAYS-BAS). NEBULOSITE NULLE. Les flèches situent les extrema.*

le"couplage" des divers processus se déroulant simultanément dans un système.

Dans ce mémoire, nous nous proposons de présenter les deux approches et de les comparer dans leur principe et sur la base des quelques résultats expérimentaux existant dans la littérature spécialisée.

Nous nous limitons au transport de l'humidité dans un sol non saturé, sous l'effet simultané d'un gradient de succion (ou de teneur en eau) et d'un gradient de température.

2. RAPPEL DE DEFINITIONS

2.1. Milieu poreux non saturé

Le milieu poreux non saturé dont il est question dans ce mémoire comprend :

* une matrice formée de grains solides supposée rigide et au repos par rapport au repère du laboratoire ;
* une phase liquide d'eau pure ;
* une phase gazeuse comprenant le mélange des gaz air et vapeur d'eau.

Les phases fluides sont susceptibles de se mouvoir sous l'effet de diverses "forces" : gradient de potentiel gravitaire, gradient de succion, gradient de température.

2.2. Description de l'état des phases

On décrit classiquement l'état du milieu par les grandeurs suivantes :

* la teneur en eau volumique :

$$\theta = \frac{\text{volume d'eau liquide}}{\text{volume total}}$$

* la teneur en gaz volumique :

$$a = \frac{\text{volume de la phase gazeuse}}{\text{volume total}}$$

* concentration en vapeur :

$$c_v = \frac{\rho_v}{\rho_g}$$

ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau

ρ_g : masse volumique de la phase gazeuse.

* la pression capillaire p_c :

$$p_c = p_g - p_\ell$$

p_g est la pression dans la phase gazeuse du milieu,

p_ℓ est la pression dans la phase liquide du milieu.

* la succion :

C'est la grandeur ψ mesurée au tensiomètre, telle que :

$$\psi = \frac{p_\ell - p_{atm}}{\rho_\ell g} \cdot \quad \text{(hauteur d'eau)}$$

ρ_ℓ : masse volumique du liquide

g : accélération de la pesanteur.

Si on admet que la phase gazeuse du sol est à la pression atmosphérique :

$$p_g = p_{atm} ,$$

et $$\psi = \frac{p_\ell - p_g}{\rho_\ell g} = \frac{-p_c}{\rho_\ell g} .$$

* Lorsque le milieu est saturé, il n'y a pas de phase gazeuse ni donc d'interfaces liquide-gaz et la notion de pression capillaire perd sa signification. La grandeur ψ mesurée au tensiomètre devient la charge hydraulique, mesurée en hauteur d'eau, par rapport à la pression atmosphérique.

* Lorsque le milieu n'est pas saturé, il y a des interfaces liquide-gaz et :

$$p_c = \frac{2\sigma}{r} \cos\alpha .$$

σ : tension superficielle à l'interface liquide-gaz

α : angle du contact liquide-gaz-solide

r : rayon de courbure du ménisque de séparation liquide-gaz.

CHAPITRE I

EQUATIONS DU TRANSPORT DE L'HUMIDITE SOUS L'EFFET D'UN GRADIENT DE TENEUR EN EAU ET D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE SIMULTANES

FORME DE PHILIP ET DE VRIES

1. BASES DES EQUATIONS

PHILIP et de VRIES (1957) proposent une équation de type diffusif pour décrire le transport de l'humidité. Cette équation est double à deux titres :

* séparation du flux total d'humidité J_W en deux flux :
  - J_ℓ flux de l'eau liquide
  - J_V flux de la vapeur d'eau
* ces deux flux sont chacun l'effet de deux causes :
  - . en gradient de teneur en eau, noté $\nabla\theta$
  - . en gradient de température, noté ∇T

de sorte que, en omettant le terme de pesanteur pour simplifier :

$$\frac{q_\ell}{\rho_\ell} = J_\ell = -\left(D_{\theta\ell}\nabla\theta + D_{T\ell}\nabla T\right) \qquad (1.1)$$

et

$$\frac{q_V}{\rho_\ell} = J_V = -\left(D_{\theta V}\nabla\theta + D_{TV}\nabla T\right) \qquad (1.2)$$

$$q_W = q_\ell + q_V$$

* q_ℓ : densité de flux massique de l'eau liquide ($g/cm^2.s$)
* q_v : densité de flux massique de la vapeur d'eau ($g/cm^2.s$)
* ρ_ℓ : masse volumique de l'eau liquide (g/cm^3)
* les J ont ainsi la dimension d'une vitesse (cm/s)
* les coefficients D sont des "coefficients de diffusion".

L'inconvénient des écritures (1) et (2) est que $D_{\theta\ell}$ et $D_{\theta V}$ ont les dimensions classiques d'une diffusivité (cm^2/s) alors que $D_{T\ell}$ et D_{TV} ont les dimensions moins familières, mais voisines : cm^2/s x degré.

On notera bien entendu également les flux partiels :

$$\begin{aligned} J_{\theta\ell} &= - D_{\theta\ell} \nabla\theta \\ J_{T\ell} &= - D_{T\ell} \nabla T \\ J_{\theta V} &= - D_{\theta V} \nabla\theta \\ J_{TV} &= - D_{TV} \nabla T \end{aligned} \qquad (1.3)$$

1.1. Flux d'eau liquide

Le point de départ est la loi de Darcy appliquée à un milieu poreux non saturé :

$$J_\ell = \frac{q_\ell}{\rho_\ell} = - K \nabla\phi \qquad (1.4)$$

* K : conductivité hydraulique (cm/s)
* ϕ : charge

$\phi = \psi + z$ où ψ est la succion et z la cote, l'axe des z étant compté positivement vers le haut.

Nous faisons abstraction de tous les termes de potentiel autres que ψ, pour nous placer dans le cas le plus simple. Ces autres termes sont les potentiels gravitaire, osmotique, électrique et électromagnétique . L'équation (1.4) devient ainsi :

$$J_\ell = \frac{q_\ell}{\rho_\ell} = - K \nabla\psi \qquad (1.5)$$

Dans un milieu non saturé K dépend de θ ou de ψ, car ψ et θ sont liés et on connaît la difficulté qui en résulte : la relation $\psi - \theta$ n'est pas unique en raison des phénomènes d'hystérésis bien connus maintenant. Nous ne tenons pas compte de cette hystérésis et supposons donc que la relation $\psi - \theta$ est connue sans ambiguité.

L'équation (1.5) suppose aussi les conditions isothermes. L'idée de PHILIP et de VRIES est de conserver cette équation dans les cas non isothermes et de prendre en compte la variation de ψ avec la température. Leur hypothèse est que ψ ne dépend que de la tension superficielle régnant à l'interface liquide-air dans le milieu poreux et que donc, à l'échelle des pores, la loi de Laplace est applicable :

$$\psi = - \frac{1}{\rho_\ell g} \frac{2\sigma}{r} \cos\alpha \qquad (1.6)$$

* σ tension superficielle eau-air,
* r rayon des ménisques.

Dès lors, σ dépendant de la température, ψ dépendra de la température et d'après (1.6) :

$$\frac{\partial \psi}{\partial T} = - \frac{1}{\rho_\ell g} \frac{2}{r} \cos\alpha \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \frac{\psi}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \gamma\psi \,, \qquad (1.7)$$

γ étant le coefficient de température de la tension σ.

$$\gamma = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \,. \qquad (1.8)$$

γ est de l'ordre de 0,2 % par degré entre 10°C et 30°C. Il suffit maintenant de récrire la loi (1.5), en prenant comme variables d'état indépendantes, la teneur en eau θ et la température :

$$J_\ell = \frac{q_\ell}{\rho_\ell} = - K(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \nabla\theta - K(\theta)\gamma\psi\nabla T \qquad (1.9)$$

ou

$$J_\ell = \frac{q_\ell}{\rho_\ell} = - D_{\theta\ell} \nabla\theta - D_{T\ell} \nabla T \qquad (1.10)$$

Nous reviendrons sur la discussion des coefficients D.

1.2. Flux de vapeur

C'est ce point qui est le véritable point de départ de l'approche de PHILIP et de VRIES. Divers auteurs avaient reconnus l'influence des gradients de température sur le transport de l'humidité et avaient fait l'hypothèse que cette migration avait lieu en phase vapeur. Ils avaient donc tout naturellement pensé à décrire ce transport par une loi de FICK de diffusion ordinaire du gaz vapeur d'eau dans un autre gaz, l'air. [PENMAN, (1940), KRISCHER et ROHNALTER (1940), ROLLINS (1952)]. Il fallait bien entendu adapter l'équation de FICK :

$$q_v = - D_{va} \nabla \rho_v$$

* D_{va} diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air (cm^2/s)
* ρ_v masse volumique de la vapeur (g/cm^3)

au fait que le milieu de la diffusion n'était pas l'espace libre mais un milieu poreux non saturé. L'équation de FICK a donc pris la forme :

$$q_v = - D_{va} \nu \alpha \, a \, \nabla \rho_v \qquad (1.11)$$

où D_{va} et ρ_v sont définis .

* $\nu = \frac{P}{p - p_v}$, P pression totale dans un pore "gazeux".
  p_v pression partielle de la vapeur dans le même pore.
* α est un facteur de tortuosité dû à la présence des grains
* a est la teneur en gaz volumétrique du milieu (cm^3/cm^3).

La relation (1.11) est d'ailleurs, abstraction faite des coefficients α et a, connue classiquement sous le nom de loi de STEFAN.

PHILIP et de VRIES, comme pour le flux liquide, étendent cette équation en faisant intervenir explicitement la température, sur la base suivante :

* ρ_v , masse volumique de la vapeur d'eau, est liée simplement à l'humidité relative h par la relation :

$$h = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} \qquad (1.12)$$

ρ_{vs} étant la pression de la vapeur saturante à la même température.

* l'humidité relative h est liée à la succion Ψ par la relation :

$$h = \exp\left(\frac{\Psi g M}{RT}\right) \qquad (1.13)$$

qui traduit l'équilibre thermodynamique de la vapeur dans le sol et dans laquelle :

. g est l'accélération de la pesanteur (cm/s^2)
. M est la masse moléculaire de l'eau (g/mole)
. R est la constante des gaz parfaits (erg/degré x mole)
. T la température absolue.

Cette relation suppose que la vapeur d'eau est un gaz parfait. Prenant comme précédemment Θ et T comme variables d'état indépendantes, on obtient alors par combinaison des équations (1.11), (1.12) et (1.13), d'abord :

$$\nabla \rho_v = h \nabla \rho_{vs} + \rho_{vs} \nabla h \qquad (1.14)$$

puis la forme finale :

$$J_v = \frac{q_v}{\rho_\ell} = - D_{\theta v} \nabla\Theta - D_{Tv} \nabla T \qquad (1.15)$$

Le passage de (1.14) à (1.15) est délicat et mérite une analyse détaillée, donnée dans l'Annexe I.

2. LES COEFFICIENTS DU TRANSPORT

2.1. Phase liquide

2.1.1. $D_{\theta\ell}$, *coefficient de "diffusion" de l'eau liquide sous l'effet du gradient de teneur en eau.*

Son expression est fournie par (1.9) :

$$D_{\theta\ell} = K(\theta)\,\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \qquad (1.16)$$

C'est la désormais classique "diffusivité hydraulique" due à CHILDS et COLLIS-GEORGE (1948). Il n'a de diffusif que son aspect formel, c'est un coefficient de transport macroscopique introduit simplement par analogie avec l'équation de la diffusion moléculaire de FICK. Son apparence simple ne doit pas masquer les problèmes sérieux que pose sa détermination :

- La relation Ψ - θ est fortement hystérétique. La question est donc de savoir sur quelle branche de la relation on se place pour déterminer $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$.
- La relation K - θ est elle aussi hystérétique mais moins fortement que la précédente. Il a été montré [TOPP, MILLER (1966), VACHAUD, WAKIL (1970)] que l'hystérésis était importante entre la courbe de drainage à partir de la saturation et d'humidification à partir du sol sec, mais qu'elle devenait négligeable dès que le sol était initialement humide.
- Dans tous les travaux consultés au cours de cette revue, les auteurs qualifient $D_{\theta\ell}$ de "diffusivité hydraulique" isotherme, en voulant dire que la part du flux - $D_{\theta\ell}\,\nabla\theta$ qu'ils mesurent pendant une expérience non-isotherme est celle qu'on mesurerait s'il n'y avait pas de gradient thermique. Cette affirmation est ambigüe, car si un échantillon est isotherme, il s'agit encore de savoir numériquement de quelle température constante il s'agit. Seul CARY (1962) pense à corriger K(θ) en fonction de la variation du niveau de température, comme l'inverse de la viscosité de l'eau liquide.

2.1.2. $D_{T\ell}$, *coefficient de "diffusion" de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient thermique.*

$$D_{T\ell} = K(\theta)\,\frac{\partial \Psi}{\partial T} \qquad (1.17)$$

et d'après l'hypothèse de PHILIP et de VRIES évoquée précédemment :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T} = \gamma \Psi \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{1}{\sigma}\,\frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

C'est une hypothèse très contestée par CARY (1960, 1966), qui dès 1960 a tenu à montrer expérimentalement qu'un gradient thermique seul pouvait induire un flux d'eau liquide dans un échantillon de sol saturé. Si le sol est saturé, il ne saurait y avoir d'interface liquide-air et donc de tension superficielle . Dans le dernier recensement que fait CARY (1966) des mesures de flux liquide provoqué par un gradient thermique, faites par divers auteurs, on peut lire en fait que sur 15 mesures rapportées, 6 portent sur un échantillon saturé. Sur ces 6 résultats, 3 indiquent un flux nul ou non mesurable, 3 indiquent un flux non nul, d'ailleurs extrêmement faible (0,01 g/cm^2/jour pour un gradient de température de 1°C/cm). Les résultats expérimentaux non ambigus manquent incontestablement pour affirmer qu'un gradient de température à lui seul peut provoquer un flux d'eau liquide dans une colonne de sol saturé.

Des expériences toutes récentes (JURY, 1973) tendent à montrer toutefois, dans le cas d'un milieu non saturé, que le coefficient de température γ de PHILIP et de VRIES dû à la tension superficielle sous-estime le flux d'eau liquide d'un facteur 5 environ.

Il ressort du peu de résultats publiés à ce sujet, que ces flux sont probablement très faibles comparés aux flux couramment observés dans une colonne, sous l'effet d'un gradient de succion, qui sont de l'ordre de 1 g/cm^2/heure.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'effet d'un gradient de température sur le flux d'eau liquide, mis à part celui de PHILIP et de VRIES.

1. Un effet SORET serait toujours présent (CARY, 1966). Un gradient de température induit des gradients osmotiques qui provoquent un flux liquide.
Cette explication n'est pas convaincante, étant donné que les effets osmotiques ont été écartés a priori dans cette analyse.

2. Une élévation de température dans un milieu poreux humide libérerait des molécules d'eau des couches absorbées les plus externes et il y aurait donc un flux net d'eau liquide des régions froides vers les régions chaudes. Cette hypothèse n'a aucun support expérimental et d'autre part tous les flux mesurés de liquide induits par des gradients thermiques sont dirigés des régions chaudes vers les régions froides. Même si cette libération des molécules a effectivement lieu, son effet macroscopique doit être extrêmement faible.

3. CARY (1965) enfin avance lui aussi une hypothèse au niveau moléculaire pour remplacer celle de PHILIP et de VRIES. Elle est fondée sur l'existence des liaisons Hydrogène de l'eau et peut être résumée comme suit :

A un instant donné, une molécule d'eau peut être sujette à 4 liaisons Hydrogène (O - H ... O) au maximum, puis se trouver l'instant d'après entièrement libre. Cette liaison maximum se traduit par une disposition en tétraèdre schématisée ainsi (Figure 1) :

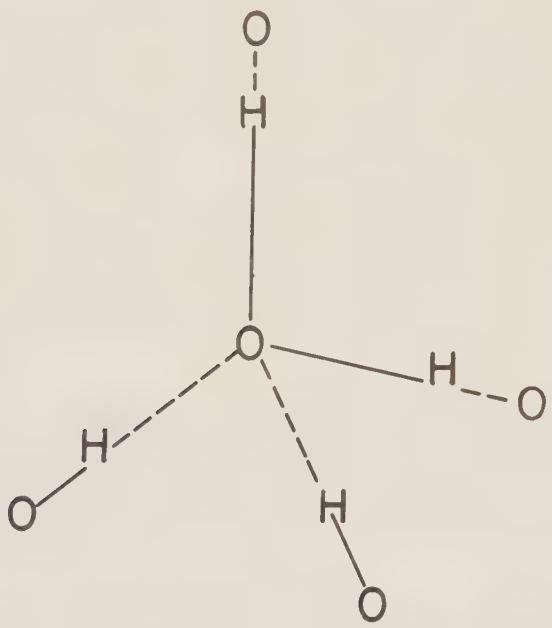


Figure 1

L'eau, à une température et à une pression données, a donc une certaine fraction de ses molécules libres, une certaine fraction soumise à une liaison, deux, trois ou quatre liaisons H. La distribution moyenne de ces liaisons Hydrogène a été calculée et discutée par NEMETHY et SHERAGA (1962). Schématiquement, l'eau liquide se présente sous la forme suivante (figure 2).

CARY suppose que les molécules d'eau du sol sont dans une disposition similaire et que le transport éventuel de l'eau liquide dépend de la fraction des molécules libres et de la taille des nodules (figure 2). Les molécules libres, sous l'effet d'une "force motrice", pas nécessairement un gradient thermique d'ailleurs, "lubrifient" le transport des groupes de molécules liées, et dans un transport

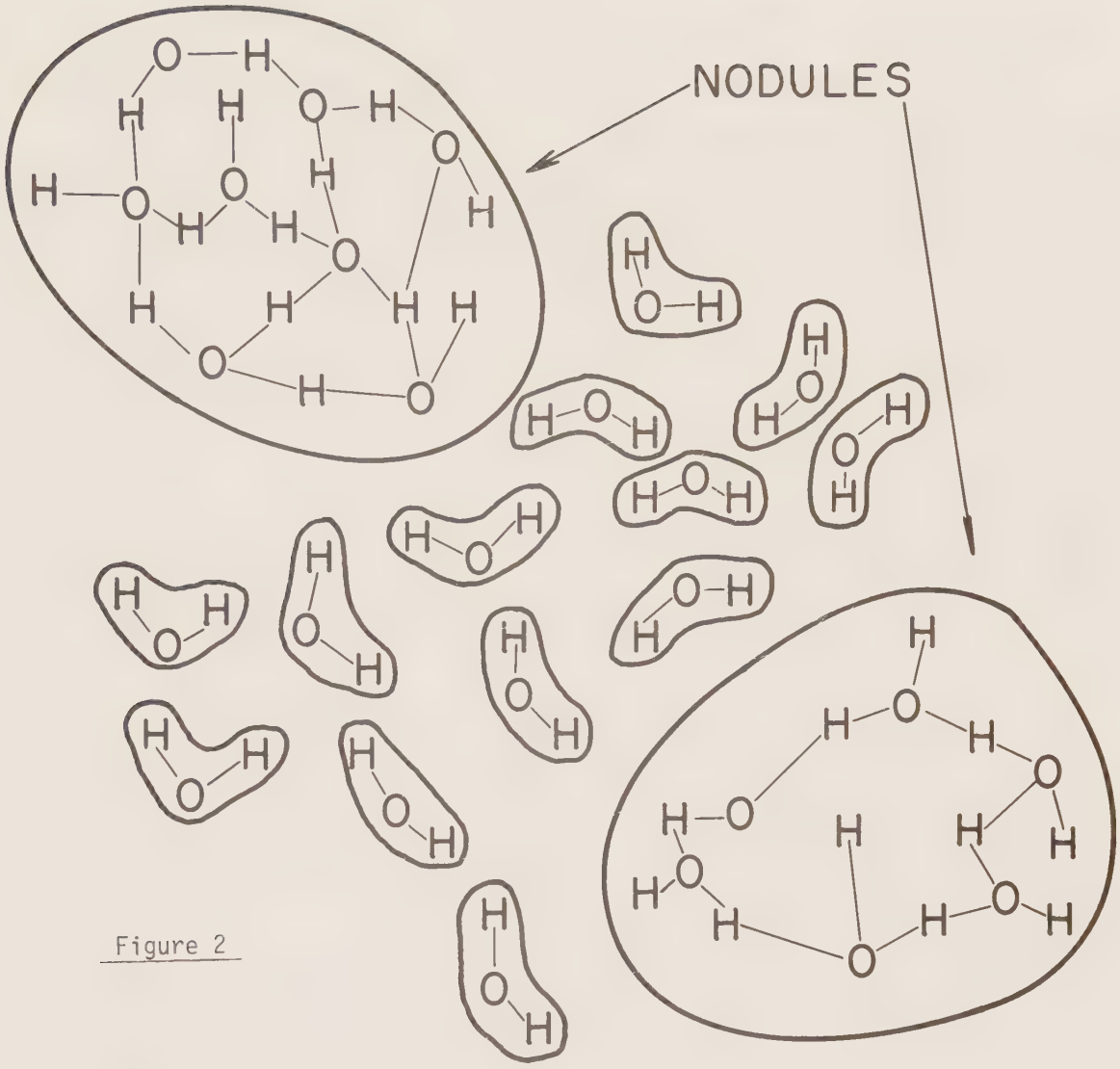


Figure 2

de type diffusif, elles déterminent la quantité nette de sauts d'énergie nécessaires à la diffusion dans la direction du gradient de leur propre concentration.

Une élévation de température libère de plus en plus de molécules d'eau de la liaison Hydrogène et l'agitation aléatoire des molécules augmente dans les régions chaudes, il peut donc y avoir transport net de masse d'eau du chaud vers le froid.

En conclusion, il est difficile de porter un jugement sur un phénomène qui a un support expérimental somme toute très faible. Le problème qui se pose est de savoir si on peut mesurer directement au laboratoire un flux de masse d'eau ayant pour "force" un gradient thermique et si ce gradient thermique n'est pas la cause directe du flux, de savoir quelle "force" induite par le gradient de température est la cause du transport.

2.2. Phase vapeur

2.2.1. $D_{\theta v}$, coefficient de "diffusion" de la vapeur sous l'effet d'un gradient de teneur en eau

Son expression d'après PHILIP et de VRIES est :

$$D_{\theta v} = D_{va} \frac{\rho_v}{\rho_\ell} \nu \alpha a \frac{gM}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \qquad (cm^2/s) \qquad (1.18)$$

- D_{va} : coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air (cm^2/s)
- ρ_v : masse volumique de la vapeur d'eau (g/cm^3)
- ρ_ℓ : masse volumique de l'eau liquide (g/cm^3)
- ν : $\frac{P}{P-p_v}$ — P pression totale dans la phase gazeuse du sol; p_v pression partielle de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse du sol ($dyne/cm^2$)
- α : facteur de tortuosité (sans dimension)
- a : teneur volumique en gaz du sol (cm^3/cm^3)
- g : accélération de la pesanteur (cm/s^2)
- M : masse moléculaire de l'eau (g/mole)
- R : constante des gaz parfaits (erg/mole x degré)
- T : température absolue (degré Kelvin)
- ψ : succion (cm)
- θ : teneur volumique en eau liquide du sol (cm^3/cm^3)

Nous rappelons simplement que l'expression de $D_{\theta v}$ a été obtenue à partir de la loi de diffusion de STEFAN, par l'introduction des deux relations (1.12) et (1.13) qui permettent de lier les phases liquide et vapeur. La démarche suivie est exposée plue en détail dans l'Annexe I.

Pour D_{va}, le tableau suivant donne quelques valeurs en fonction de la température.

Température (°C)	D_{va} (cm^2/s)
0	0,216
8	0,239
15	0,246
25	0,257
42	0,288

On y voit que D_{va} présente un coefficient de température moyen d'environ 1% /(°C) entre 0 et 42°C.

$\nu = \frac{P}{P-p_v}$ coefficient de STEFAN, a été établi pour l'équation de diffusion de la vapeur dans l'eau au-dessus d'une nappe d'eau libre, en régime permanent. PHILIP et de VRIES considèrent que ν est proche de 1 et peu sensible à la température aux niveaux qui nous intéressent ici (10 à 30°C). En fait il faut calculer ν dans chaque cas particulier, au plus mal sur la base de $p_v = p_{vs}$ pression de vapeur saturante, auquel cas la "sensibilité" de ν à la température est du même ordre de grandeur que celle de p_{vs}, si l'humidité relative n'est pas trop faible.

α , facteur de tortuosité dû au fait que le milieu dans lequel diffuse la vapeur n'est pas l'air libre, mais un milieu à frontières de géométrie complexe. Des expériences (RENMAN, 1940 - VAN BAVEL, 1952) et des calculs (de VRIES, 1950) indiquent que α varie dans une fourchette de 0,59 à 0,66 d'un sol à l'autre.

Le facteur $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$ a été discuté au paragraphe 2.1.1.

En conclusion nous dirons que ce coefficient $D_{\theta v}$ traduit l'interaction de la phase liquide et de la phase vapeur, par la présence formelle des facteurs D_{va} et $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$, mais n'a pas de support "physique" comme le dernier coefficient D_{TV}.

2.2.2. *D_{TV}, coefficient de "diffusion" de la vapeur sous l'effet d'un gradient de température*

Nous donnons simplement son expression :

$$D_{TV} = g(\theta)\, \frac{D_{va}}{\rho_\ell}\, \nu\, h\, \varepsilon\, \varphi \qquad (1.19)$$

Il est analysé en détails dans l'Annexe I, où figurent aussi les significations de $g(\theta)$ et φ (Annexe I, formules A1.23 et A1.24).

3. CONCLUSION

En guise de conclusion de ce chapitre, nous rappelons la liste des hypothèses principales sous-jacentes à cette analyse de PHILIP et de VRIES, même lorsque l'une de celles-ci n'est pas avancée explicitement par les auteurs.

(1) Le milieu étudié est un milieu poreux non-saturé c'est-à-dire un milieu constitué de 3 phases :

a. La matrice des grains solides, supposée chimiquement inerte, rigide,

et au repos par rapport au repère du laboratoire.

b. Une phase liquide constituée par de l'eau pure.

c. Une phase gazeuse constituée par le mélange des gaz air et vapeur d'eau.

La teneur en eau liquide θ de ce milieu peut varier à priori de la valeur 0 à la valeur θ = n porosité du milieu, qui correspond à la saturation complète par l'eau liquide.

(2) La phase liquide et la phase gazeuse sont le siège d'un écoulement décrit par deux équations phénoménologiques reliant les flux de liquide et de vapeur, q_ℓ et q_v , aux "forces". Ces forces sont formellement le gradient de teneur en eau liquide et le gradient de température régnant dans le milieu, mais en fait les gradients de potentiel capillaire (ψ) (et éventuellement la pesanteur omise ici pour simplification de l'exposé), et les gradients de masse volumique de vapeur.

(3) Tous autres potentiels sont exclus : potentiel osmotique, électrique, électromagnétique.

(4) Il n'est pas tenu compte de transferts éventuels dans la phase adsorbée par les grains de la matrice solide.

(5) La relation $\psi - \theta$ est unique.

(6) La vapeur d'eau suit la loi des gaz parfaits et ses conséquences thermodynamiques.

(7) L'humidité relative h ne varie pas avec la température.

(8) La succion ψ est due aux tensions superficielles σ des interfaces eau-gaz seules, ($\psi = - \frac{1}{\rho_\ell g} \frac{2\sigma}{r} \cos \alpha$).

Le raisonnement peut être sésumé ainsi : sur la base des deux lois classiques,

* loi de DARCY pour le flux liquide ("force":$\nabla\psi$),

* loi de diffusion de STEFAN pour le flux de vapeur ("force":$\nabla\rho_v$),

PHILIP et de VRIES font intervenir la température, par l'intermédiaire des relations :

$$h = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} ,$$

et $$h = \exp\left(\frac{\Psi g M}{R T}\right).$$

Pour la migration de l'humidité en phase vapeur, ils proposent un modèle d'interaction entre phases liquide et gazeuse à l'échelle des pores.

CHAPITRE II

EQUATIONS DU TRANSPORT DE L'HUMIDITE SOUS L'EFFET D'UN GRADIENT DE SUCCION (OU DE TENEUR EN EAU) ET D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE SIMULTANES

FORME DE CARY ET TAYLOR

1. INTRODUCTION

C'est la coexistence évidente et l'interaction permanente des divers facteurs entrant en jeu dans les sols naturels qui ont amené certains physiciens des sols à examiner les transferts dans l'optique de la Thermodynamique des Processus Irreversibles* . Les équations auxquelles ils aboutissent sont du type purement phénoménologique, liant tous les flux possibles à toutes les "forces" généralisées existant dans le milieu envisagé. Nous limitons dans ce mémoire notre sujet au transport de l'humidité dans les sols sous l'effet d'un gradient de potentiel capillaire (Ψ), éventuellement gravitaire, et d'un gradient thermique. Ceci demande à être précisé si l'on adopte le point de vue TPI.

La TPI considère qu'il y a "couplage" entre les phénomènes, c'est-à-dire qu'un flux d'une grandeur extensive donnée, J_i est a priori fonction de toutes les "forces" susceptibles de se développer dans le système. La relation liant les forces et les flux est, en TPI "linéaire", une relation du 1er degré en X :

$$J_i = L_{ij} X_j \qquad (2.1.)$$

---

* *Dans toute la suite, pour abréger l'écriture, "Thermodynamique des Processus Irreversibles" sera remplacé par le sigle"TPI".*

Les hypothèses qui sont à la base de ces relations sont commentées dans l'Annexe II.

2. EXPRESSIONS DES EQUATIONS SELON CARY ET TAYLOR

Dès l'instant où l'on décide d'étudier le flux de masse d'eau en rapport avec une variation de température, les équations TPI à utiliser seront au nombre de deux, couplant un flux de masse avec un flux de chaleur. Ces équations ont été écrites par TAYLOR (1960), CARY et TAYLOR (1964), puis CARY (1966, 1972). La grande faiblesse de ces équations est que les hypothèses de leur application ne sont jamais correctement précisées. CARY parle souvent de "système" ("soil-water system") sans préciser s'il s'agit d'un sol saturé ou non saturé au sens désormais classique.

Nous écrirons simplement dans ce mémoire les équations que CARY reprend dans sa synthèse de 1972, et relatives au transport de l'"humidité" dans un sol.

2.1. Source entropique

La nécessité de l'écriture de la source entropique est exposée dans l'Annexe II. L'expression de CARY est la suivante, pour un volume V de sol comprenant une matrice solide, l'espèce chimique eau, et où s'écoule un flux de chaleur sensible excluant l'enthalpie transportée par le flux de masse :

$$T\sigma = - \frac{J_q}{\rho} \frac{1}{T} \nabla T - J_w \, g \, \nabla \emptyset \qquad (2.2)$$

- T température du "système" V
- σ source entropique (erg/g x s.)
- J_q densité de flux de chaleur sensible (erg/cm^2 x s)
- ρ masse volumique totale du système (g/cm^3)
- ∇ symbole du gradient
- J_w flux de l'espèce chimique eau, au sens de Darcy (cm/s)
- g accélération de la pesanteur (cm/s^2)
- $\emptyset$ charge hydraulique (cm).

Le terme $g \nabla \emptyset$ provient de :

$d\tilde{\mu}_w = g \, d \, \emptyset$ $\tilde{\mu}_w$ étant le potentiel total de l'eau

en l'absence de concentration saline.

Si certaines conditions sont satisfaites (VACHAUD et GUELIN, 1969)

$$d\tilde{\mu}_w = g\, d\, \emptyset = gd(\psi + z) \ , \qquad \text{étant la succion.}$$

Remarque 1

Il n'est pas précisé si le flux de la source entropique (2.2) est un flux local, barycentrique ou "moyen" à travers les faces d'entrée et de sortie du volume V.

Remarque 2

Aucune précision n'est donnée sur la température T figurant dans (2.2).

Remarque 3

L'équation (2.2) est a priori valable pour un sol non saturé, c'est-à-dire un sol comprenant une matrice solide, le composant chimique eau pure, sous forme liquide ou vapeur . J_w est donc censé être le flux d'"humidité" à travers l'échantillon. Nous reviendrons sur cette remarque importante par la suite.

Nous nous restreignons encore au cas d'une colonne horizontale, où toutes les grandeurs sont monodimensionnelles.
Le terme $\nabla \emptyset$ se réduit donc à $\nabla\psi$ et (2.2) devient :

$$T\sigma = - J_q \frac{1}{\rho} \frac{\nabla T}{T} - J_w\, g\, \nabla\psi \ , \quad \nabla = \frac{d}{dx} \qquad (2.3)$$

2.2. *Flux*

Conformément à l'équation générale (2.1), les flux s'écrivent d'après (2.3) :

$$\begin{aligned} J_w &= - L'_{ww} \left(g \frac{\nabla\psi}{T} \right) - L'_{wq} \left(\frac{\nabla T}{\rho T^2} \right) \quad (\text{cm/s}) \\ J_q &= - L'_{qw} \left(g \frac{\nabla\psi}{T} \right) - L'_{qq} \left(\frac{\nabla T}{\rho T^2} \right) \quad (\text{erg/cm}^2\text{.s}) \end{aligned} \qquad (2.4)$$

⁎ L'emploi des signes (-) est une simple convention d'écriture.

⁎ Le flux en masse est $q_w = \rho_\ell J_w$ (g/cm^2 x s), où ρ_ℓ est la masse volumique de l'eau. Les équations (2.4) s'écriraient, avec q_w :

$$\left.\begin{aligned} q_w &= - L'_{ww} \frac{g}{\rho_\ell} \frac{\nabla\Psi}{T} - L'_{wq} \frac{\nabla T}{\rho T^2} \\ J_q &= - L'_{qw} \frac{g}{\rho_\ell} \frac{\nabla\Psi}{T} - L'_{qq} \frac{\nabla T}{\rho T^2} \end{aligned}\right\} \qquad (2.5)$$

ou

$$\left.\begin{aligned} q_w &= - L''_{ww} \frac{\nabla\Psi}{T} - L''_{wq} \frac{\nabla T}{T^2} \\ J_q &= - L''_{qw} \frac{\nabla\Psi}{T} - L''_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} \end{aligned}\right\} \qquad (2.6)$$

avec :

$$L''_{ww} = L'_{ww} \frac{g}{\rho_\ell} \qquad L''_{wq} = \frac{L'_{wq}}{\rho}$$

$$L''_{qw} = L'_{qw} \frac{g}{\rho_\ell} \qquad L''_{qq} = \frac{L'_{qq}}{\rho}$$

2.3. *Expressions usuelles du flux net d'humidité*

Nous retiendrons seulement la première des deux équations (2.4), notre propos étant limité au transport de l'humidité. Pour une colonne horizontale de sol non saturé contenant l'espèce chimique eau pure seule, le flux d'humidité est donné par :

$$J_w = - L_{ww} \frac{1}{T} \frac{d\Psi}{dx} - L_{wq} \frac{1}{T} \frac{d(\mathrm{Ln}T)}{dx} \quad (\mathrm{cm/s}) \qquad (2.7)$$

ou $L_{ww} = g L'_{ww}$

et $L_{wq} = \frac{L'_{wq}}{\rho}$

CARY (1964, 1972) se place dans le cas d'une colonne fermée. Dans ce cas, lorsque le régime permanent est atteint, le flux en masse d'eau net, q_w, est nul, et :

$$\frac{d\Psi}{d(\mathrm{Ln}\,T)} = - \frac{L'_{wq}}{L'_{ww}} \qquad (2.8)$$

quantité appelée "chaleur de transport de l'humidité" Q'. A l'aide de Q',

(2.7) peut s'écrire :

$$J_w = - L_{ww} \frac{1}{T} \left[\frac{d\Psi}{dx} + Q' \frac{d(LnT)}{dx} \right] \qquad (2.9)$$

Pour relier L_{ww} a la diffusivité hydraulique $D(\theta) = K(\theta) \frac{d\Psi}{d\theta}$, θ étant la teneur en eau, il suffit de remplacer :

$$\frac{d\Psi}{dx} \quad \text{par} \quad \frac{d\Psi}{d\theta} \frac{d\theta}{dx}$$

en admettant que la relation $\Psi - \theta$ soit unique. On obtient :

$$J_w = - D(\theta) \left[\frac{d\theta}{dx} + Q'' \frac{d(Ln\ T)}{dx} \right] \qquad (2.10)$$

La définition de Q" est analogue à celle de Q' : lorsque le flux net d'humidité est nul dans la colonne :

$$\frac{d\theta}{d(Ln\ T)} = - \frac{L_{wq}}{L_{ww} \frac{d\Psi}{d\theta}} = - Q'' = - \frac{L_{wq}}{D(\theta)} \qquad (2.11)$$

Ces relations supposent que L_{ww} de (2.7) est identique à $\frac{K(\theta)}{T}$. Le problème est de savoir si $K(\theta)$ est la conductivité hydraulique "isotherme", c'est-à-dire celle que l'on mesurerait en l'absence de gradients thermiques, où si $K(\theta)$ est la conductivité hydraulique que l'on mesure pendant l'expérience "non-isotherme".

2.4. *Transport de l'humidité sous forme vapeur*

Les principaux défauts de l'équation (2.7) du flux net d'humidité sont les suivants :

- Ce que CARY appelle J_w recouvre <u>toute</u> l'humidité du sol supposé <u>non saturé</u>. L'équation (2.7) ignore donc l'existence de la phase gazeuse vapeur d'eau. Or, aux faibles teneurs en eau, il est certain que le transport de l'humidité a lieu pour une grande part en phase vapeur.
- Les coefficients Q' et Q" des équations (2.9) et (2.10) sont déterminés expérimentalement à partir du régime permanent installé dans une colonne fermée (flux net d'humidité nul). Or, les équations (2.9) et (2.10) sont censées décrire le flux net d'humidité dans le cas le plus général.

CARY (1963, 1964) propose une équation supplémentaire relative au transport de l'humidité uniquement en phase vapeur, sous l'effet d'un gradient de température. C'est bien entendu une équation dérivée directement de l'équation de la diffusion moléculaire du gaz vapeur d'eau dans le gaz air supposé au repos :

$$J_v = - D_V \frac{d\rho_v}{dx} \qquad (2.12)$$

* J_v : flux de vapeur (cm/s
* D_V : $\frac{D_{va}}{\rho_g}$, D_{va} diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air (cm^2/s),
  ρ_g : masse volumique de la phase gazeuse.
* ρ_v : masse volumique de la vapeur.

En supposant que la vapeur d'eau obéit à la loi des gaz parfaits :

$\rho_v = p_v \frac{M}{RT}$ et (2.12) devient :

$$J_v = - D_V \frac{M}{RT} \frac{dp_v}{dx} \qquad (2.13)$$

* p_v : pression de la vapeur d'eau ($dyne/cm^2$)
* M : masse moléculaire de l'eau (g/mole)
* R : constante des gaz parfaits (erg/mole x degré)
* T : température absolue constante à laquelle a lieu la diffusion.

Pour introduire le gradient de température, CARY considère l'équation (2.7), réduit le flux total d'humidité J_w au flux dû au gradient thermique, et identifie :

$$J_w = - \frac{L_{wq}}{T} \frac{d(\text{Ln } T)}{dx} \qquad (2.14)$$

au flux de vapeur J_v de (2.13).

La relation qui permet de calculer L_{wq} est la relation de CLAUSIUS CLAPEYRON :

$$\frac{d(\text{Ln } p_{vs})}{dT} = \frac{ML(T)}{RT^2} \qquad (2.15)$$

* p_{vs} : pression de vapeur saturante à la température T.
* L(T) : chaleur latente de vaporisation de l'eau à température T.

L'hypothèse qui est donc faite est que la vapeur d'eau est saturante ($p_v = p_{vs}$). Elle est justifiée par CARY par le fait qu'il a, en 1963, calculé le flux de vapeur diffusant d'une plaque poreuse saturée vers une autre plaque poreuse saturée, distante de 1,5 cm, à travers une cellule remplie d'air. La combinaison de (2.13, 2.14 et 2.15) donne, pour le flux de vapeur dans une cellule d'air :

$$J_v = - \frac{D_v p_v \, L(T)}{R^2 \, T^3} \frac{dT}{dx} \qquad (2.16)$$

Pour un sol, ce flux doit être multiplié par un facteur β tenant compte de la tortuosité du chemin de diffusion, du fait que les gradients de température locaux dans les pores gazeux ne sont pas les mêmes que le gradient "global" $\frac{dT}{dx}$. CARY rejoint ici le point de vue de PHILIP et de VRIES, exposé au Chapitre I. (2.16), s'écrit alors :

$$J_v = - \beta \frac{D_v p_v \, L(T)}{R^2 \, T^3} \frac{dT}{dx} \qquad (2.17)$$

CARY indique différentes façons de calculer le coefficient β, exposées dans l'Annexe II.

2.5. *Transport liquide sous l'effet d'un gradient de température. Chaleur de transport.*

Dans le cas d'une colonne verticale, saturée par de l'eau pure, les équations phénoménologiques du transport de masse et de chaleur sensible peuvent s'écrire, lorsque les seules "forces" présentes sont le gradient de potentiel gravitaire $\emptyset$ et le gradient de température :

$$J_\ell = - L_{\ell\ell} \frac{1}{T} \frac{d\emptyset}{dz} - L_{\ell q} \frac{1}{T} \frac{d(\ln T)}{dz} \qquad (2.18)$$

$$J_q = - L_{q\ell} \frac{1}{T} \frac{d\emptyset}{dz} - L_{qq} \frac{1}{T} \frac{d(Ln\ T)}{dz} \qquad (2.19)$$

Si cette même colonne est isotherme et soumise au seul potentiel gravitaire, d(Ln T) = 0 et ces équations deviennent :

$$J_\ell = - L_{\ell\ell} \frac{1}{T} \frac{d\emptyset}{dz} \qquad (2.20)$$

$$J_q = - L_{q\ell} \frac{1}{T} \frac{d\emptyset}{dz} \qquad (2.21)$$

J_q est un flux de chaleur transportée par le flux d'eau liquide, on peut donc poser :

$$J_q = \rho_\ell Q J_\ell \qquad (2.22)$$

Q , chaleur sensible autre que l'enthalpie spécifique transportée ($C_p T$) est la "chaleur de transport" de l'effet "thermomécanique".

D'après (2.20) et (2.21) :

$$Q = \frac{L_{q\ell}}{\rho_\ell L_{\ell\ell}} \qquad (2.23)$$

Si on suppose vraie la relation réciproque d'ONSAGER,

$$L_{\ell q} = L_{q\ell}$$

et l'équation du transport de l'eau liquide devient :

$$J_\ell = - \frac{L_{\ell\ell}}{T} \left[\frac{d\emptyset}{dz} + \rho_\ell Q \frac{d(LnT)}{dz} \right] \qquad (2.24)$$

3. *CONCLUSIONS*

Les équations dites de TAYLOR et CARY nous paraissent difficilement échapper à une ambiguité fondamentale : elles ne distinguent jamais clairement le milieu poreux saturé, comprenant une matrice solide fixe et de l'eau pure remplissant tous les pores, du milieu appelé conventionnellement non saturé et qui comprend les trois "phases" matrice solide fixe, phase liquide eau pure, phase gazeuse air et vapeur d'eau.

Il en résulte une confusion constante entre le flux liquide et le flux de vapeur, réunis dans un même symbole, J_w , "flux net d'humidité", tel qu'il figure dans l'équation (2.10), utilisée en pratique par CASSEL, BIGGAR et NIELSEN (1969), et dont nous reparlerons au Chapitre III.

* Les commentaires de BOLT et GROENEVELT rapportés dans l'Annexe II montrent l'extrême prudence avec laquelle il faut écrire :

. la source entropique

. les relations phénoménologiques déduites de la source entropique, car le rapport entre les "flux" de la TPI et les flux mesurés au laboratoire n'est pas simple.

. a fortiori, les relations de symétrie d'ONSAGER.

* Le calcul du flux de vapeur se fait à partir de l'équation de la diffusion ordinaire de FICK et n'entre pas dans le cadre des relations TPI générales, qui devraient, pour être cohérentes, être écrites pour chaque phase, y compris la matrice solide. De plus, il est supposé entièrement dû au gradient de température, ce qui élimine la notion de "couplage".

* Le niveau de température n'est jamais précisé. La "température moyenne" dont se sert CARY dans ses calculs a fait elle aussi l'objet de réserves dans la critique de BOLT et GROENEVELT.

* Enfin, CARY propose, pour décrire le "flux net d'humidité" dû à l'action conjuguée d'un gradient de potentiel $(\psi + z)$ et d'un gradient thermique en milieu non saturé, l'utilisation des équations (2.24) et (2.17) réunies en une seule :

$$J_w = -\frac{L_{\ell\ell}}{T}\left[\frac{d\phi}{dz} + \rho_\ell Q \frac{d(\mathrm{Ln}T)}{dz}\right] - \frac{\beta D_v p_v L(T)}{R^2 T^3} \frac{dT}{dz} \qquad (2.25)$$

Une telle formulation est certainement erronée car (2.24), à supposer qu'elle soit exacte, est écrite pour un milieu saturé.

CHAPITRE III

ANALYSE DE RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AU TRANSPORT DE L'HUMIDITE SOUS L'EFFET D'UN GRADIENT DE SUCCION (OU DE TENEUR EN EAU) ET D'UN GRADIENT DE TEMPERATURE SIMULTANES

Nous avons sélectionné dans ce chapitre les résultats expérimentaux qui nous paraissent les plus significatifs pour une comparaison éventuelle des deux approches, celle de PHILIP et de VRIES (Chapitre I) et celle de CARY et TAYLOR (Chapitre II).

1. WEEKS, RICHARDS et LETEY (1968), déterminent les flux totaux d'humidité induits par un gradient thermique le long d'une colonne horizontale fermée, isolée thermiquement sur les côtés.

1.1. Appareillage

. Sol utilisé : limon sableux nommé Pachappa.
. Masse volumique moyenne du sol : 1,50 g/cm^3.
. Section de la colonne : 80 cm^2.
. Longueur : 20 cm .
. Epaisseur des parois : 0,32 cm.
. Tensiomètres à 1,8 , 9,8 ,et 18 cm du côté chaud.
. Thermistors à 0,2, 5,7, 13,8, 19,3 cm du côté chaud.

Initialement, installation d'une différence de température de 18°C entre les 2 extrémités de la colonne.

1.2. Grandeurs mesurées.

. Succion

. Température.

1.3. Grandeurs calculées

* Conductivité $K(\psi) = 8{,}5 \cdot 10^{6} \psi^{-4{,}52}$ (cm/h) (3.1)

* Teneur en eau volumique $\theta(\psi) = 1{,}2\ \psi^{-0{,}345}$, ψ en cm d'eau. (3.2)

1.4. Equations de transport utilisées

$$* \qquad (J_w)_{x,t} = (L_{ww} \nabla\psi - L_{wT}\ \nabla T)_{x,t} \quad (cm/h) \tag{3.3}$$

$(J_w)_{w,t}$, flux net d'humidité au temps t à travers une section droite de la colonne, située à une distance x du côté chaud, récrit sous la forme :

$$(J_w)_{x,t} = L_{ww}\ (\nabla\psi - \Gamma_w\ T)_{w,t}\ , \tag{3.4}$$

avec :

$$(\Gamma_w)_{x,t} = \left(\frac{L_{wT}}{L_{ww}}\right)_{x,t}\ , \tag{3.5}$$

calculé à partir du régime permanent ($J_w = 0$) :

$$(\Gamma_w)_{x,t} = \left(\frac{\nabla\psi}{\nabla T}\right)_x\ , \tag{3.6}$$

où :

+ $(\nabla\psi)_x$ est calculé à partir de la formule empirique :

$$\psi(x) = 755\ x^{-0{,}4} \quad (cm/d'eau)\ , \tag{3.7}$$

+ $(\nabla T)_x$ est relevé sur le graphique de la température T(x).

D'après (3.5), on obtient L_{wT} par Γ_w si on connait L_{ww}.

Or : $L_{ww} = K(\psi)\ T$,

K conductivité connue par (3.1)

T température absolue.

$(L_{ww})_x$ est corrigé en fonction des variations de température comme l'inverse de la viscosité. (3.5) et (3.6) donnent alors $(L_{wT})_x$.

* Calcul de la part du flux de vapeur dans le flux net.

. Equation de CARY, supposant que le flux de vapeur est dû au gradient thermique seul :

$$(J_{vT})_{x,t} = -\beta \frac{D_v p_v \ L(T)}{R^2 T^3} \nabla T = -\beta \alpha' \nabla T \qquad (3.8)$$

. Calcul de β : dans l'équation précédente, le produit $\beta\alpha'$ est pris égal au $(L_{wT})_x$ calculé plus haut.

α', donné par les tables, est calculable, d'où la valeur de β.

* Calcul du flux d'eau liquide dû au gradient de température seul.

On se place à la plus forte valeur de la succion ψ, donc à la plus faible teneur en eau :

$$\begin{aligned} \psi &= 596 \text{ cm} , \\ \theta &= 0{,}132 \text{ d'après (3.2)} , \end{aligned} \qquad (3.9)$$

et on considère que le flux net d'humidité

. est dû à ∇T seul ,

. est un flux de vapeur.

Ce flux net étant mesuré on en déduit β par (3.8) pour les conditions (3.9). Ensuite on suppose que β est fonction linéaire de la teneur volumique en gaz a, ce qui permet de calculer un deuxième ensemble (β') de valeurs de β . Les coefficients $\beta\alpha'$ (de 3.8) sont appelés L_{vT}, coefficients de transport de la vapeur sous l'effet du gradient de température ∇T. La différence :

$$L_{\ell T} = L_{wT} - L_{vT} \qquad (3.10)$$

est le coefficient du transport de l'eau liquide sous l'effet de ∇T. C'est au facteur ρ_ℓ près la chaleur de transport Q de CARY (Chapitre II). Le flux liquide

dû au gradient thermique s'écrit alors :

$$(J_{\ell T})_{x,t} = (L_{ww} \Gamma_\ell \nabla T)_{x,t} \quad ; \tag{3.11}$$

avec

$$(\Gamma_\ell)_{x,t} = \left(\frac{L_{\ell T}}{L_{ww}}\right)_{x,t} \quad , \tag{3.12}$$

d'après 4 valeurs de Γ_ℓ, on obtient une relation entre Γ_ℓ et Ψ :

$$\Gamma_\ell(\Psi) = 3.84 \cdot 10^{-7} \Psi^{2,90} \quad . \tag{3.13}$$

1.5. Résultats

x cm	Ψ cm d'eau	$\nabla\Psi$ cm d'eau / cm	Temp. degrés C.	∇T degrés C / cm	J_Ψ	$J_{\ell T}$	J_{vT}
					10^5 cm / heure		
1,8	596	128	24,0	0,14	31	- 1	- 31
5,7	378	26	23,2	0,21	47	- 4	- 41
9,8	304	12	22,2	0,28	58	- 8	- 49
13,8	268	7,7	21,0	0,33	60	- 10	- 53
18,0	239	5,3	19,6	0,36	66	- 13	- 53

J_Ψ : flux liquide dû au gradient $\nabla\Psi$

$J_{\ell T}$: flux liquide dû à ∇T seul

J_{vT} : flux vapeur dû à ∇T seul.

L'analyse des flux précédents est conforme aux équations de CARY et a donc ses défauts. Le plus important consiste à dire qu'aux faibles teneurs en eau le flux net d'humidité est un flux de vapeur dû à ∇T seul, et ensuite d'en déduire $L_{\ell T}$, coefficient de transport du liquide, en se référant à L_{wT}, coefficient de transport de toute l'humidité. Donc en fait dès le départ on avait $L_{vT} = L_{wT}$. Exprimé d'une autre façon, ceci revient à dire qu'on calcule un flux d'eau liquide à partir de conditions où n'existe pas de flux liquide.

Au niveau expérimental, on peut noter que la succion a été mesurée en trois endroits de la colonne seulement, ce qui nous paraît insuffisant pour avoir une valeur précise des gradients de succion.

Le domaine de teneurs en eau exploré est limité aux valeurs élevées de θ. La plus faible teneur en eau retenue est 0,13 ce qui correspond à environ 30 % de la saturation théorique.

Nous ne disposons d'aucun moyen de savoir si à $\theta = 0{,}13$, le transfert a lieu sous forme vapeur exclusivement comme cela est suggéré par les auteurs.

2. *HANKS, GARDNER et FAIRBOURN (1967)* font une expérience d'évaporation au sommet d'une colonne, forcée par rayonnement.

2.1. Appareillage

. Colonne verticale, longueur 45 cm
diamètre 10 cm

. Deux sols : un limon silteux noté "RAGO"
un sable noté "VALENTINE".

2.2. Grandeurs mesurées

* Teneur en eau θ , par rayons γ .
* Température par thermistors.
* Taux d'évaporation, par pesée périodique de la colonne.

La colonne était placée sur une table tournante, irradiée par le haut, et isolée latéralement par 8 cm de polystyrène expansé.

2.3. Grandeurs rapportées

* Température
* Gradient de température
* Teneur en eau
* Flux total d'humidité
* Flux de vapeur dû aux gradients thermiques J_{vT}
* Flux liquide dû aux gradients thermiques $J_{\ell T}$
* Flux liquide dû aux gradients de succion $J_{\ell \Psi}$
* Flux de vapeur dû aux gradients de succion $J_{v\Psi}$
* Durée maximum des expériences : 40 jours.

J_{vT} et $J_{\ell T}$ ont été calculés par les formules de PHILIP et de VRIES et par celles de CARY, pour comparaison.

2.4. Résultats

T °C	∇T °C/cm	Teneur en Eau θ	Flux total	J_{vT} P. et de V cm/jour	J_{vT} (Cary) cm/jour	$J_{\ell T}$ P. et de V cm/jour	$J_{\ell T}$ (Cary) cm/jour
			VALENTINE				
38,6	1,20	0,033	+0,019	-0,098	-0,072 β	-0,001	-0,002 Q
30,3	0,35	0,118	0,014	-0,014	-0,014 β	-0,000	-0,185 Q
34,6	0,51	0,114	0,274	-0,028	-0,026 β	-0,005	-3,880 Q
30,4	0,35	0,179	0,164	-0,014	-0,014 β	-0,022	-16,5 Q
			RAGO				
38,0	0,62	0,071	+0,039	-0,037	-0,038 β	-0,000	-0,000 Q
31,8	0,40	0,230	0,029	-0,017	-0,018 β	-0,000	-0,024 Q
33,6	0,16	0,218	0,230	-0,010	-0,008 β	-0,001	-0,032 Q
30,8	0,32	0,272	0,175	-0,013	-0,013 β	-0,007	-0,550 Q

Pour le calcul des flux d'après CARY, les facteurs β et Q n'ont pas été calculés. Q est la chaleur de transport intervenant dans les équations phénoménologiques.

① *Flux de vapeur dû au gradient thermique,* J_{vT}.

* Pour les deux sols il y aurait concordance remarquable des deux séries de flux si β égalait 1. Or tous les résultats de CARY tendent à montrer que β est de l'ordre de 2 à 5.

* Les graphiques des températures et des flux de vapeur (fig.3, 4 et 5) confirment que le flux de vapeur J_{vT} augmente avec le niveau de température.

② *Flux liquide dû au gradient thermique,* $J_{\ell T}$.

Pour que la comparaison soit possible, il faut attribuer des valeurs à Q, chaleur de transport de l'eau liquide sous l'effet de gradients thermiques.

Or toutes les données existants sur les valeurs de Q mesurées sont consignées dans le tableau ci-après, (page 38), dû à CARY (1972).

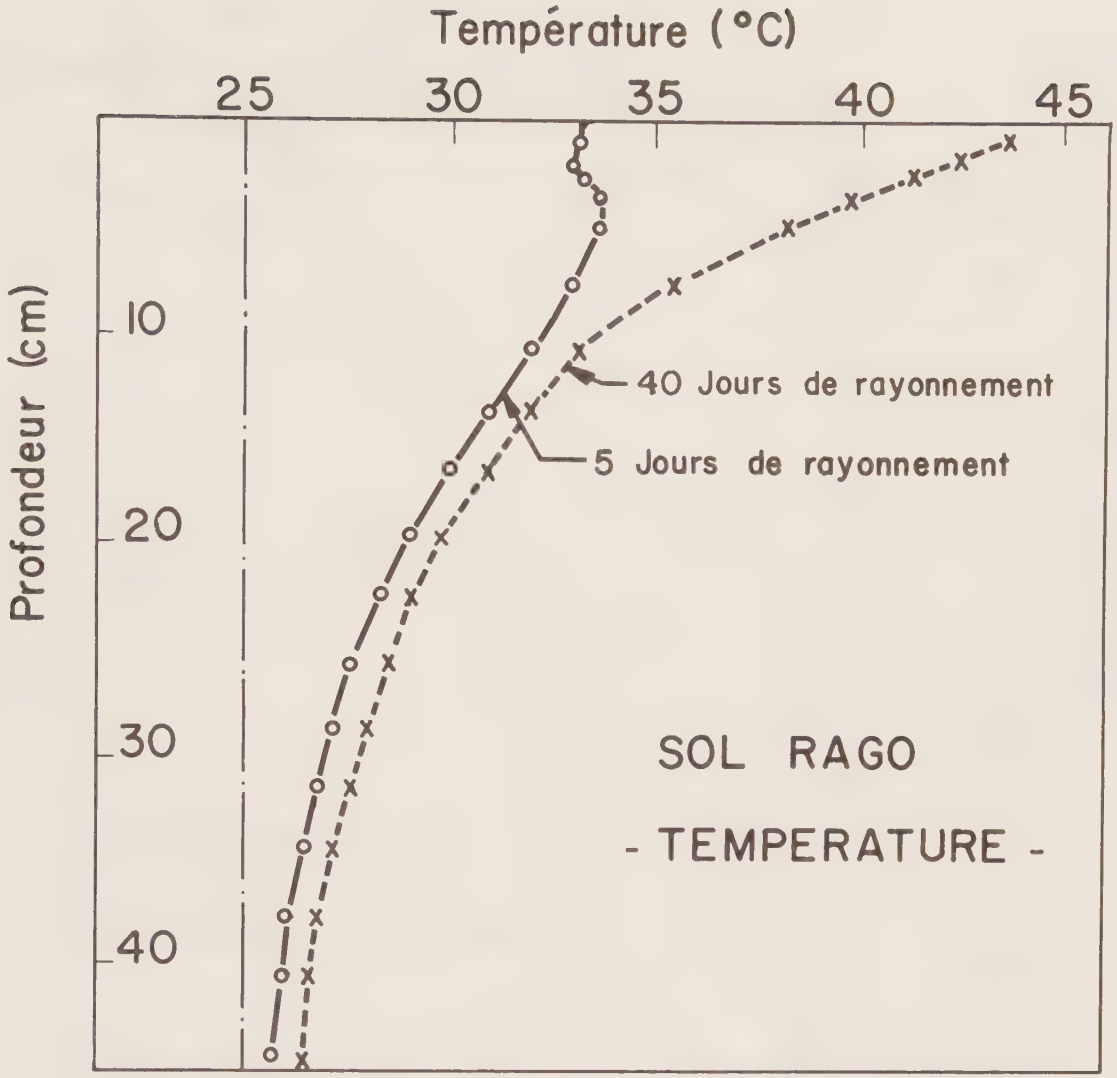


Figure 3 - Températures dans le sol RAGO au bout de 5 et 40 jours de rayonnement.

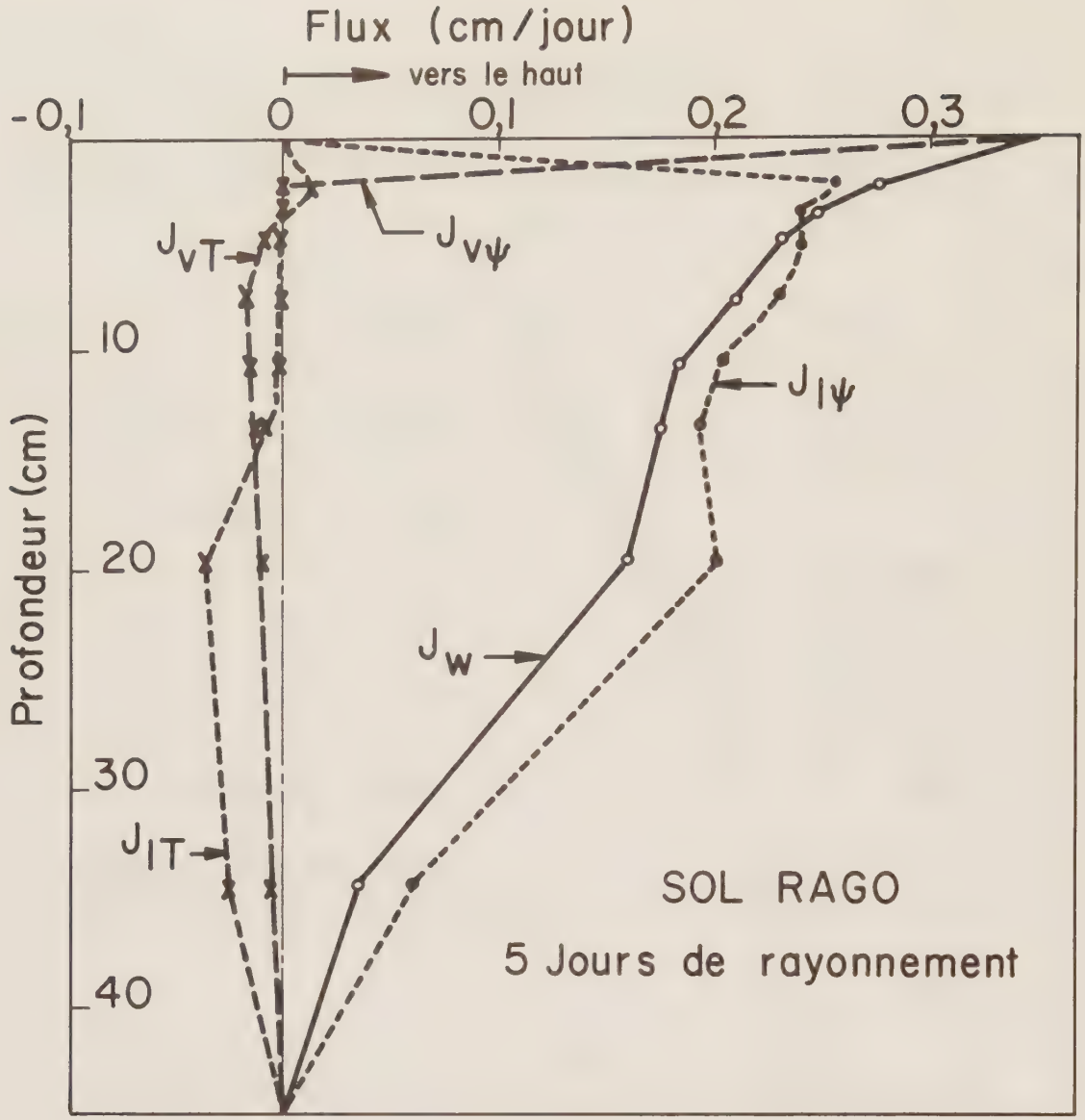


Figure 4 - Flux dans le sol RAGO au bout de 5 jours de rayonnement.

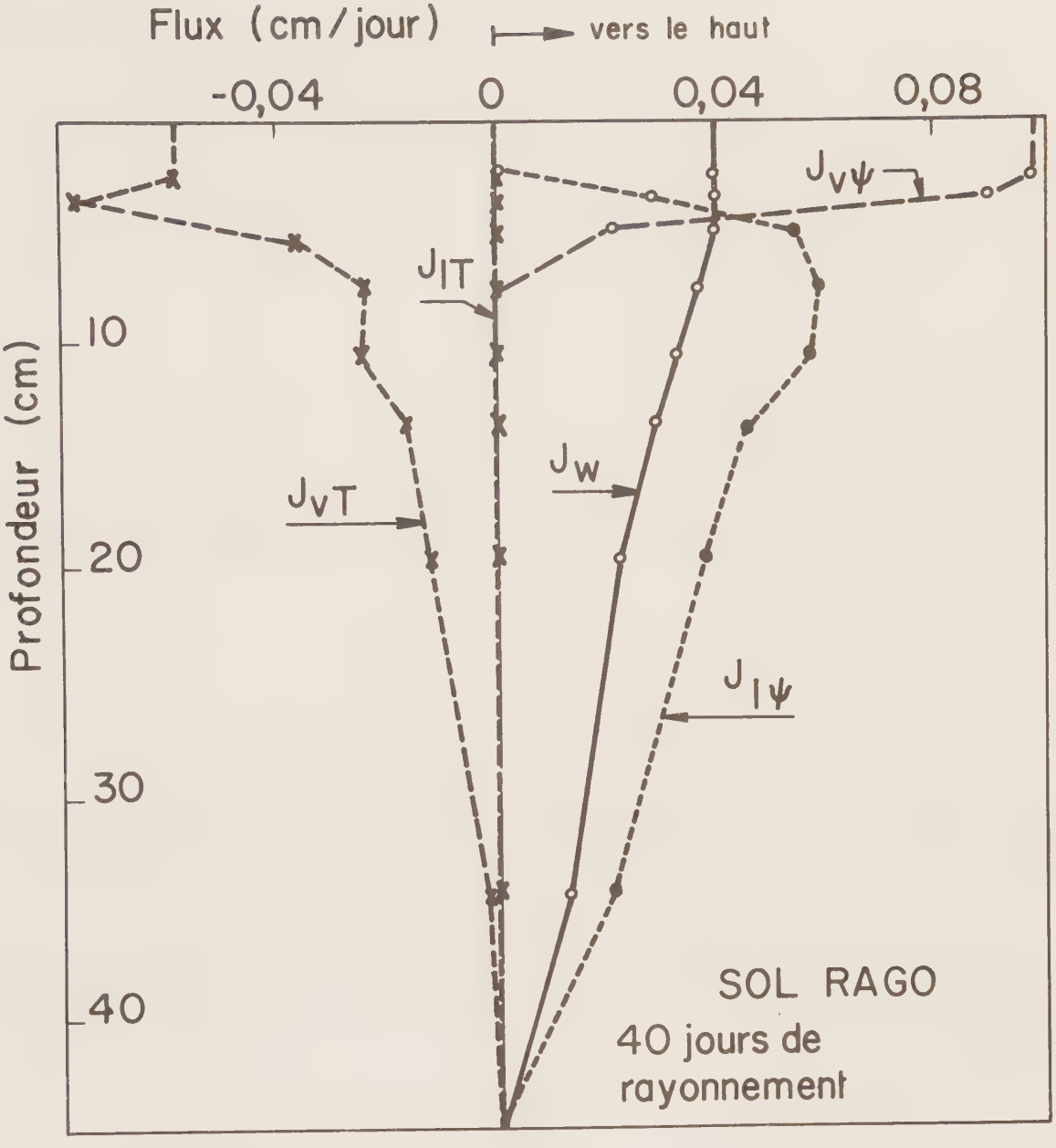


Figure 5 - Flux dans le sol RAGO au bout de 40 jours de rayonnement.

Sol	Q cal / g	Source d'information
Pachappa		
Ψ = 596 cm d'eau	0,29	WEEKS (1968)
304 cm d'eau	0,04	
239 cm d'eau	0,02	
Limon Columbia		
Ψ = 246 cm d'eau	0,05	CARY (1965)
70 cm d'eau	0,02	
Na - Kaolinite		DIRKSEN (1969)
Saturée à 10°C	$5,3 . 10^{-4}$	
saturée à 30°C	$8,8 . 10^{-4}$	
non saturée	5.10^{-5} à $3,6.10^{-3}$	

Il est très difficile de décider de la valeur de Q à prendre, étant données les conditions très différentes dans lesquelles elles sont évaluées.

Toutefois, pour estimer un ordre de grandeur, on peut se reporter aux valeurs de WEEKS (1968), prendre les teneurs en eau auxquelles correspondent les succions du tableau précédent et estimer Q d'après les teneurs en eau des données de HANKS.

Succion WEEKS cm d'eau	Teneur en eau WEEKS	Q cal/g
596	0,133	0,29
304	0,167	0,04
239	0,181	0,02

L'estimation de Q des flux de HANKS ne sera donc possible que pour le sable "VALENTINE".

Teneurs en eau HANKS	Q(cal/g.) estimé d'après le tableau précédent	Flux (CARY) $J_{\ell T}$ cm/jour HANKS
0,033	?	?
0,118	0,3	0,05
0,114	0,3	1,16
0,179	0,03	0,49

Les trois valeurs de la colonne de droite sont à comparer avec les valeurs $J_{\ell T}$ (P. et de V.) de la 7ème colonne du tableau VALENTINE de la page 34, à savoir :

0,000
0,005
0,022

On voit que la concordance est très mauvaise, mais l'estimation est hasardeuse compte tenu des conditions très différentes dans lesquelles les expériences ont été conduites.

Les données de HANKS permettent enfin de se faire une idée de l'ordre de grandeur des parts relatives des flux. Pour le sol RAGO, les quatre différents flux sont donnés par les deux tableaux de la page 40.

Ces flux sont calculés suivant la méthode de PHILIP et de VRIES.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

1 Le flux le plus important est $J_{\ell\psi}$, flux d'eau liquide sous l'effet des gradients de succion. Elle nous servira de référence pour les comparaisons.

2 La part du flux liquide dû aux gradients thermiques n'est sensible qu'aux plus fortes teneurs en eau, (lignes 5, 6 et 7 du deuxième tableau page 40).

θ	$J_{\ell T}/J_{\ell \psi}$
0,288	16 %
0,304	17 %
0,309	28 %

Dans tous les autres cas, elle est nulle.

Flux dans le sol "RAGO" :

Profondeur dans la colonne	Teneur en eau	Température °C	J_{vT} cm/j	$J_{\ell T}$ cm/j	$J_{\ell \psi}$ cm/j	$J_{v\psi}$ cm/j
Après 5 jours d'évaporation						
2,5	0,177	33,0	+ 0,010	0,00	0,260	0,00
5,0	0,202	33,8	- 0,008	0,00	0,241	0,00
7,5	0,235	33,3	- 0,016	0,00	0,230	0,00
10,5	0,261	32,0	- 0,014	0,00	0,208	0,00
19,5	0,288	29,0	- 0,008	- 0,035	0,207	0,00
28,5	0,304	28,1	- 0,006	- 0,029	0,118	0,00
40,5	0,309	26,0	- 0,001	- 0,008	0,028	0,00
Après 40 jours d'évaporation						
2,5	0,025	41,6	- 0,058	0,00	0,00	0,100
5,0	0,050	39,3	- 0,036	0,00	0,054	0,022
7,5	0,140	35,7	- 0,023	0,00	0,060	0,00
10,5	0,164	33,8	- 0,024	0,00	0,058	0,00
19,5	0,259	30,1	- 0,012	0,00	0,036	0,00
28,5	0,268	28,1	- 0,006	0,00	0,026	0,00
40,5	0,279	26,5	- 0,001	0,00	0,009	0,00

RAPPEL

J_{vT} flux de vapeur dû aux gradients thermiques

$J_{\ell T}$ flux liquide dû aux gradients thermiques

$J_{\ell \psi}$ flux liquide dû aux gradients de succion

$J_{v\psi}$ flux vapeur dû aux gradients de succion.

3 Le flux de vapeur dû aux gradients de succion, $J_{v\psi}$, est nul sauf aux très faibles teneurs en eau ou d'ailleurs le niveau de température est le plus élevé (lignes 1 et 2 du troisième tableau). Ceci est probablement le domaine où l'humidité relative est la plus faible, mais les gradients d'humidité relative les plus forts.

4 Le flux total de vapeur est donc pour l'essentiel réduit à J_{vT}, qui est toujours faible en valeur absolue.

Par rapport à $J_{\ell\psi}$, J_{vT} n'excède pas 7 % dans le deuxième tableau (teneurs en eau moyennes et fortes, températures moyennes) mais dans le troisième tableau, les pourcentages $J_{vT}/J_{\ell\psi}$ sont les suivants :

	$J_{vT}/J_{\ell\psi}$
Ligne 2	67 %
3	38 %
4	41 %
5	33 %
6	23 %
7	11 %

La tendance qui se dégage de ces chiffres est que la part de vapeur est la plus importante aux faibles teneurs en eau et aux hauts niveaux de température, c'est-à-dire au haut de la colonne, où les gradients de température sont aussi les plus forts, de l'ordre de 1°C/cm. Il ne s'agit que d'une tendance, et il faut être prudent dans ce genre d'interprétation car un recoupement à teneur en eau égale, par exemple : 0,261 (ligne 4 du 2ème tableau) et 0,259 (ligne 5 du 3ème tableau) où les températures sont respectivement de 32,0°C et 30,1°C, les gradients sont les mêmes (fig.3), donne pour $J_{vT}/J_{\ell\psi}$ respectivement 7 % et 33 %, chiffres qui ne semblent pas confirmer l'influence du plus haut niveau de température comme cause de l'augmentation relative de J_{vT}.

Les inconvénients majeurs des données de HANKS sont que :

* le seul flux mesuré est le flux net cumulé (par pesée), d'où une incertitude sans doute assez grande sur les flux instantanés,

* les gradients de température installés provoquent des flux de sens contraire de ceux qu'imposent les gradients de succion,

* la succion et les gradients de succion ne sont pas mesurés.

3. *LETEY (1968)* fait le point sur L_{vT} , coefficient du transport de la vapeur supposé dû entièrement au gradient thermique :

$$L_{vT} = 0{,}847.10^{-4}\,\beta\, p_v L(T)\, T^{-1{,}25} \quad \text{(CARY)}. \qquad (3.14)$$

RESULTATS :

1 Courbe $p_v L(T) T^{-1{,}25}$ en fonction de la température. p_v est la pression de vapeur, prise égale à la pression de vapeur saturante à la température T. (fig.6, page 43).

2 Tableau des différentes valeurs de L_{Tv} collectées d'après les données expérimentales de CARY (1962, 1963, 1964, 1965), HANKS, GARDNER et FAIRBOURN (1967), WEEKS, RICHARDS et LETEY (1968).

2a *Valeurs d'après WEEKS (1968)*

Succion cm d'eau	Teneur en eau	Température °C	∇T °C/cm	L_{vT} $10^3 cm^2/°C.h$	L_{vT}^* $10^3 cm^2/°C.h$
596	0,133	24	0,143	2,11	1,89
378	0,155	23	0,210	2,22	2,10
304	0,167	22	0,281	2,16	2,16
268	0,174	21	0,327	1,88	1,99
239	0,181	20	0,350	1,76	1,97

L_{vT}^* est le L_{vT} ramené à la température arbitraire de 22°C pour avoir une référence, grace à la courbe de la fig.6.

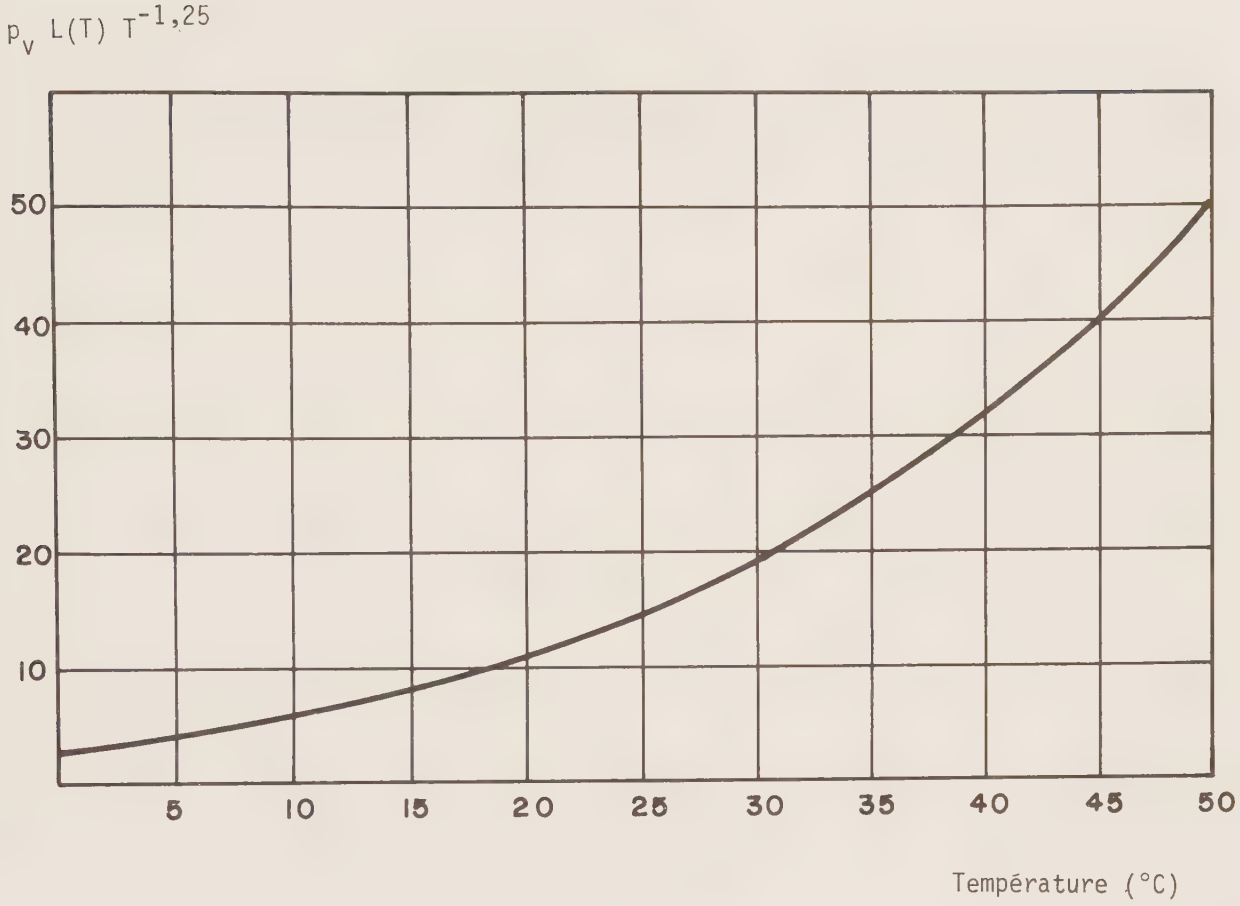


Figure 6 - p_v L(T) $T^{-1,25}$ en fonction de la température (°C).
(D'après LETEY, 1968).

2b *Valeurs d'après CARY*

Succion mbars	Niveau de Température °C	L_{vT} 10^3 cm²/°C.h	Variation relative de L_{vT} (%)	Variation relative théorique déduite de la courbe de la fig.6 (%)	
540	18	2,41			
540	28	4,16	72,6	74,2	(1)
540	38	6,13	47,3	66,4	
370	18	2,85			
370	28	4,39	54,0	74,2	(2)
370	38	5,70	29,8	66,4	
190	18	3,42			
190	28	8,66	153	74,2	(3)
190	38	13,68	57,9	66,4	
110	18	1,97			
110	28	6,13	211	74,2	(4)
110	38	11,40	85,9	66,4	
30	18	0,21			
30	28	1,27	504	74,2	(5)
30	38	4,96	290	66,4	

COMMENTAIRES

A succion constante, L_{vT} augmente avec la température, ce qui est conforme à la courbe de la fig. 6.

Toutefois, il faut observer le fait suivant :

* Aux fortes succions, c'est-à-dire aux teneurs en eau faibles, l'augmentation relative de L_{vT} avec la température est conforme à ce que prévoit la courbe de la fig.6. Ceci concorde bien avec l'hypothèse vraisemblable qu'aux faibles teneurs en eau, le transport a lieu principalement sous forme vapeur conformément à l'équation (3.14).

* Aux plus faibles succions, donc aux plus fortes teneurs en eau, cette variation relative de L_{vT} avec T est plus forte que celle que laisserait prévoir la courbe de la fig.6. Ce résultat va dans le même sens que le précédent : aux faibles teneurs en eau, la part de la phase vapeur est plus importante, ce qui est confirmé par le fait que la valeur absolue de L_{vT} diminue lorsque la succion diminue.

Nous avons calculé les variations relatives observées et les variations relatives déduites de la courbe (colonnes 4 et 5 de la table). Elles montrent que le jugement précédent doit être quelque peu nuancé : si en effet les variations relatives calculées et observées sont comparables aux fortes succions quelle que soit la température, elles restent comparables aux plus faibles succions et pour le niveau de température le plus élevé (38°C).

4. CASSEL, NIELSEN et BIGGAR (1969)

4.1. Appareillage

- Colonne horizontale :
  - . longueur 20 cm
  - . diamètre intérieur 7,6 cm
  - . isolation thermique latérale
  - . fermée
- Limon sableux fin Columbia.
- Teneur en eau initiale uniforme.

4.2. Grandeurs mesurées

Teneur en eau (rayons γ) tous les 1/2 cm.

Température (thermistors) tous les 2 cm.

8 essais ont été conduits avec les conditions initiales suivantes :

Numéro de l'essai	Teneur en eau initiale	Température initiale (°C)		Température finale (°C)	
		Gauche	Droite	Gauche	Droite
A1	0,101	,75	8,75	18,50	8,75
A2	0,101	18,50	8,75	23,10	8,80
A3	0,101	23,10	8,80	26,90	8,85
A4	0,101	26,90	8,85	30,30	8,85
B1	0,077	21,85	23,20	18,60	8,75
B2	0,077	18,60	8,75	23,10	8,70
B3	0,077	23,10	8,70	26,90	8,70
B4	0,077	26,90	8,70	30,30	8,70

4.3 Grandeurs rapportées

- Flux net d'humidité (flux total), déduit des données expérimentales, noté $J_{obs}(x)$.
- Les mêmes flux calculés par les équations :
  . de diffusion ordinaire de la vapeur d'eau dans l'air, flux noté J_{Fick},
  . de PHILIP et de VRIES, flux noté J_{PdV},
  . de CARY-TAYLOR, flux noté J_{C-T}.

Le flux $J_{obs}(x)$ a été calculé de la manière suivante :

La colonne a une teneur en eau initiale uniforme $\bar{\theta}_o$. Lorsque deux températures différentes sont appliquées aux extrémités de la colonne, l'humidité se redistribue immédiatement. Si la teneur en eau, $\theta(x, t)$ change pendant un intervalle de temps Δt_1, le flux total moyen $J_{obs}(x)$ à travers une tranche donnée est égal à la quantité d'eau perdue ou gagnée par la tranche, divisée par Δt_1.

Les flux J_{Fick}, J_{PdV} et C_{C-T} ont été calculés au moyen de valeurs données par les Tables et correspondant aux conditions de l'expérience. Pour J_{PdV} les coefficients ont été déterminés directement par les mesures de flux.

Pour deux intervalles de temps Δt_1 et Δt_2, dans une tranche d'abscisse x, on aura :

$$\left[J_{obs}(x)\right]_1 = - D_\theta^{obs} (\overline{\nabla\theta})_1 - D_T^{obs} (\overline{\nabla T})_1 ,$$

où :

* $D_\theta = D_{\theta liq} + D_{\theta vap}$ à la température T de la tranche,
* $D_T = D_{Tliq} + D_{Tvap}$ à la température T de la tranche,
* $(\overline{\nabla\theta})_1$ est le gradient moyen de teneur en eau à l'abscisse x pendant Δt_1,
* $(\overline{\nabla T})_1$ est le gradient moyen de température à l'abscisse x pendant Δt_1,

De même, $\left[J_{obs}(x)\right]_2 = - D_\theta^{obs} (\overline{\nabla\theta})_2 - D_T^{obs} (\overline{\nabla T})_2$.

Ces deux équations fournissent D_θ^{obs} et D_T^{obs} si on fait l'hypothèse qu'ils sont constants pendant l'intervalle de temps $\Delta t_1 \cup \Delta t_2$.

- Les valeurs D_θ^{obs} / $D_\theta^{calculés}$ et D_T^{obs} / $D_T^{calculés}$ sont également rapportées.

4.4. Résultats

Les résultats sont consignés dans les trois tableaux ci-après (p. 48, 49 et 50). Ces tableaux montrent la tendance nette suivante :

* L'équation "de Fick" donne des valeurs trop faibles d'un facteur 5 environ.
* L'équation de PHILIP et de VRIES donne des valeurs voisines de 1.
* L'équation de CARY-TAYLOR donne des valeurs trop faibles d'un facteur 10 à 40.

Que l'équation de Fick donne des valeurs trop faibles indique que les flux ne sont pas dus uniquement au transfert de la vapeur diffusant dans l'air et qu'il y a donc probablement transport liquide.

Les bons résultats apparents dus à l'équation de PHILIP et de VRIES doivent être tempérés par le troisième tableau qui montre que si $D_T^{obs}/D_T^{calculé}$ est proche de 1, $D_\theta^{obs}/D_\theta^{calculé}$ est en revanche assez loin de 1.

Les résultats paraissent sévères pour l'équation de CARY et TAYLOR qui est utilisée sous sa forme :

$$J_{C-T} = - D_\theta \left(\frac{d\theta}{dx} + \beta^* \frac{d(LnT)}{dx}\right),$$

où D_θ est le même que celui de PHILIP et de VRIES et où :

$$\beta^* = \frac{d\theta}{d(LnT)}$$

mesuré en régime permanent dans une colonne fermée, c'est-à-dire lorsque le flux net est rigoureusement nul.

Or l'expérience de CASSEL n'est pas une méthode de régime permanent ou plus précisément, β^* a été calculé dans les conditions de fin d'expérience, où la température et la teneur en eau ne variaient plus, certes, mais la comparaison faite de J_{PdV} et J_{C-T} porte sur le début de l'expérience où les conditions étaient non seulement différentes mais variables.

La principale difficulté de ce genre d'expérience réside dans l'évaluation du flux. Ici, il a été en fait déduit de mesures de teneur en eau moyennes sur une tranche de un cm d'épaisseur (5 % de la longueur de la colonne) et sur

Abscisse cm	$J_{obs.}(x).10^3$ cm/jour	$J_{Fick}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{Fick}}{J_{obs.}(x)}$	$J_{PdV.}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{PdV.}}{J_{obs.}(x)}$	$J_{C-T}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{C-T}}{J_{obs.}(x)}$
1	1.80	2.66	1.48	10.9	6.06	0.56	0.311
2	3.33	1.39	0.417	6.93	2.08	0.14	0.042
3	4.64	0.874	0.188	4.88	1.05	0.14	0.030
4	5.75	1.52	0.264	4.86	0.845	0.30	0.052
5	6.67	1.11	0.166	5.85	0.877	0.12	0.018
6	7.44	1.22	0.164	5.86	0.788	0.45	0.060
7	8.06	1.51	0.187	6.82	0.846	0.27	0.033
8	8.44	1.66	0.197	7.80	0.924	0.55	0.065
9	8.72	1.80	0.206	8.47	0.971	0.57	0.065
10	8.89	1.74	0.196	8.47	0.953	0.57	0.064
11	8.99	1.50	0.167	7.56	0.841	0.57	0.063
12	9.02	1.63	0.181	8.42	0.933	0.42	0.047
13	9.02	1.58	0.175	10.3	1.14	0.76	0.084
14	9.02	1.80	0.120	9.30	1.03	0.67	0.074
15	8.96	1.52	0.170	9.30	1.04	0.68	0.076
16	8.89	1.79	0.201	10.1	1.14	0.58	0.065
17	8.61	1.98	0.230	11.9	1.38	0.88	0.102
18	8.00	2.24	0.280	13.6	1.70	0.52	0.065
19	5.66	2.18	0.385	14.0	2.47	-0.18	-0.032

CASSEL, NIELSEN ET BIGGAR (1969). Essai B1. Phase initiale de l'expérience, 0 à 76 heures.
Comparaison des flux.

Abscisse cm	$J_{obs.}(x).10^3$ cm/jour	$J_{Fick}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{Fick}}{J_{obs.}(x)}$	$J_{PdV.}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{PdV.}}{J_{obs.}(x)}$	$J_{C-T}.10^3$ cm/jour	$\frac{J_{C-T}}{J_{obs.}(x)}$
1	1.67	2.74	1.64	11.0	6.59	0.43	0.26
2	3.03	1.43	0.472	6.92	2.28	0.088	0.029
3	4.28	0.876	0.205	4.71	1.10	0.095	0.022
4	5.36	1.52	0.284	4.73	0.882	0.19	0.035
5	6.31	1.11	0.176	5.77	0.914	0.14	0.022
6	7.14	1.22	0.171	5.73	0.803	0.41	0.057
7	7.92	1.51	0.191	6.76	0.854	0.23	0.029
8	8.64	1.66	0.192	7.71	0.892	0.59	0.068
9	9.19	1.86	0.202	8.75	0.952	0.40	0.044
10	9.61	1.79	0.186	8.34	0.868	0.47	0.049
11	9.75	1.50	0.154	7.51	0.770	0.53	0.054
12	9.66	1.63	0.169	8.27	0.856	0.45	0.047
13	9.36	1.58	0.169	10.2	1.09	0.66	0.071
14	8.72	1.80	0.206	9.23	1.06	0.68	0.078
15	7.78	1.52	0.195	9.00	1.16	0.28	0.036
16	6.42	1.79	0.279	9.96	1.55	0.32	0.050
17	4.81	1.91	0.397	11.2	2.33	0.66	0.14
18	3.03	2.17	0.716	13.3	4.39	0.35	0.12
19	1.31	2.18	1.66	12.5	9.54	-0.18	-0.14

CASSEL, NIELSEN ET BIGGAR (1969). Essai B1. Phase suivante de l'expérience, 76 à 186 heures. Comparaison des flux.

Abscisse cm	Température moyenne °C	Teneur en eau moyenne cm^3/cm^3	$D^{obs.}$ cm^2 / jour	$D^{calculé}$ cm^2 / jour	$D_T^{obs.}$ cm^2 / jour	$D_T^{calculé}$ cm^2/jour.(°C)	$\frac{D_\theta^{obs.}}{D_\theta^{calculé}}$	$\frac{D_T^{obs.}}{D_T^{calculé}}$
2	18	0.073	0.309	0.136	0.0127	0.0201	2.27	0.632
3	18	0.074	0.440	0.136	0.0190	0.0198	3.24	0.960
4	17	0.074	0.550	0.135	0.0210	0.0197	4.07	1.07
5	17	0.075	0.531	0.135	0.0230	0.0187	3.93	1.17
6	17	0.075	0.471	0.135	0.0215	0.0197	3.49	1.09
7	16	0.076	0.219	0.134	0.0203	0.0196	1.63	1.04
8	16	0.076	-0.313	0.134	0.0200	0.0196	-2.34	1.02
9	16	0.076	-0.769	0.143	0.0200	0.0193	-5.38	1.04
10	15	0.077	-1.19	0.142	0.00859	0.0187	-8.39	0.459
16	12	0.077	2.44	0.146	0.00994	0.0185	16.7	0.537
17	12	0.0078	3.24	0.157	0.0170	0.0181	20.6	0.939

CASSEL, NIELSEN ET BIGGAR (1969). Essai B1.
Comparaison de $D^{obs.}$ et $D^{calculé}$ (PHILIP et de VRIES).

des intervalles de temps de 76 et 110 heures. La précision sur les flux n'est en fait pas donnée.

Une deuxième difficulté est l'isolation thermique. CASSEL a mesuré les différences de température entre le centre de la colonne et le bord intérieur pendant toute son expérience. Il a trouvé des valeurs de l'ordre de 0.5°C, allant de 0,03°C à 0,8°C. Un tel gradient moyen correspond à une perte de chaleur radiale de l'ordre de 4 % du flux de chaleur longitudinal. Ces gradients peuvent induire des gradients de concentration de vapeur ; celle-ci peut donc migrer radialement. D'autre part, la condensation de cette vapeur dans les régions plus froides cause probablement des gradients de succion qui font migrer l'eau liquide vers le centre de la colonne.

5. CONCLUSIONS

Les résultats analysés dans ce chapitre et résumés dans le tableau synoptique ci-après sont disparates pour plusieurs raisons :

- Les dimensions des colonnes. En particulier, les "cellules" de 3,4 cm de longueur et de 19,8 cm de diamètre qu'utilise CARY (1965) ne sont pas à proprement parler des colonnes "monodimensionnelles". Les grandeurs sont mesurées aux extrémités, au droit de membranes poreuses. Dans le sol lui-même, aucune mesure n'est faite.
- La grandeur mesurée est le plus souvent le"flux net d'humidité" et la procédure suivie pour le mesurer consiste à attendre le "régime permanent", c'est-à-dire une période assez longue pour que le "flux net" ne varie plus. Or il se peut très bien à priori qu'à flux net nul, il y ait flux liquide dans un sens et flux de vapeur dans l'autre, compensant en masse le premier.
- Les niveaux de température ne sont pas bien précisés.
- Les résultats de CASSEL, NIELSEN et BIGGAR montrent nettement l'insuffisance de l'approche TPI "globale" de CARY, qui ne distingue pas les phases liquide et vapeur.
- Les autres expériences obligent les auteurs à calculer les coefficients des équations de CARY, par des méthodes très approchées et on ne peut pas connaître l'ordre de grandeur de l'erreur commise dans les calculs des flux, erreur dont il n'est pratiquement jamais question.

AUTEURS	COLONNE	LONGUEUR	DIAMETRE	SOL	COND.de SAT.	LIQUIDE UTILISE	GRAND. MESUREES	GRAND. CALCULEES	PLAGE de Ø EXPLOR.	PLAGE de θ EXPLOR.	TEMP.COTE CHAUD	TEMP.COTE FROID	PLAGE DE ∇T	PLAGE DE TEMP.MOY.
CARY - TAYLOR (1960)	Horizont.	10 cm	4,6 cm	limon silteux Milville densité saturée 1,5	Saturé	eau	* ∇Ø entre côté chaud et côté froid. * températ. tous les 2 cm.	—	+ 0,18 à + 2,94 cm d'eau	—	29,4°C	11,0°C	1,84°C/cm	—
CARY (1965)	Verticale	3,4 cm	19,8 cm	limon Columbia	Non saturé	eau	* ∇Ø entre extrémités * temp. à chaque extrémité * flux net d'humidité * flux net de chaleur	flux de vapeur flux net dû à ∇Ø flux liquide dû à ∇T coef. β	- 68,3 à - 245 cm d'eau	Inc.	Inc.	Inc.	0,42 à 1,12°C/cm	6,3°C à 33,6°C
CARY - TAYLOR (1962)	Horizont.	7,5 cm	11,4 cm	limon silteux Milville	Non saturé	eau	* ∇Ø entre extrémités * temp. à chaque extrémité * flux net d'humid * flux net de chal.	flux de vapeur flux liquide	- 30 à - 540 mbars	1,22 et 1,39	—	15°C 25°C 35°C	0,2°C/cm à 0,8°C/cm	18°C à 38°C
HANKS-GARDNER FAIRBOURN (1967)	Verticale ouverte	45 cm	10 cm	- limon silteux - sable	Non saturé	eau	* Teneur en eau * Temp. * Taux d'évapo. par pesée	flux de vapeur dû à ∇T flux liq. dû à ∇T	—	0,071 à 0,272 0,033 à 0,179	44°C en fin d'exp.	26°C	0,16 à 1,20°C/cm	30,4°C à 38,6°C

WEEKS RICHARDS et LETEY (1968)	Horizont. fermée	20 cm	10 cm	limon sableux	non saturé	eau	* Succion * Temp. * Flux net nul	K(ψ) θ(ψ) ψ(x) flux de vapeur flux liquide dû à ∇T Coef. β	- 231 à - 596 cm d'eau	0,18 à 0,13	23,7°C	18,7°C	0,14 à 0,36°C/cm	21,2°C
CASSEL NIELSEN BIGGAR (1969)	Horizont. fermée	20 cm	7,6 cm	limon sableux fin Columbia	non saturé	eau	* teneur en eau * Temp. * flux net nul	flux net d'humidité	Inc.	0,077 à 0,15	18,5 à 30,3°C	8,70 à 8,85°C	0,5 à 1,5°C/cm	—
JURY (1973)	Verticale fermée	5 cm	15 cm	sable Plainfield n = 0,35	non saturé	eau	* teneur en eau * Tempér. * flux net nul	—	—	0,10 à 0,35	35°C	26°C	1,87°C/cm à 2,12°C/cm	29 à 31°C
	Verticale ouverte	5 cm	15 cm	sable Planified n = 0,35	non saturé	eau	flux net de chaleur nul	—	—	0,10 à 0,35	isotherme 19,4°C, 20,4°C, 20,6°C 25,8°C		—	—

CONCLUSION

L'examen qui vient d'être fait des équations du transport de l'humidité en milieu poreux sous l'effet conjugué d'un gradient de succion (ou de teneur en eau) et d'un gradient de température nous amène aux conclusions suivantes.

Les équations proposées aussi bien par PHILIP et de VRIES que par CARY et TAYLOR marquent un progrès par rapport aux équations "ordinaires" qui les ont précédées, l'équation de la diffusion gaz-gaz de STEFAN, et l'équation "isotherme" de l'écoulement liquide de DARCY généralisée. Elles sont toutes du type phénoménologique, liant un flux de masse aux deux "forces" motrices du flux :

- gradient de teneur en eau et gradient de température (PHILIP et de VRIES) ;
- gradient de succion ou gradient de teneur en eau et gradient de température (CARY-TAYLOR).

1 - *LES EQUATIONS DE PHILIP et de VRIES* nécessitent la connaissance de quatre coefficients, si l'on a pour objectif la détermination des flux à partir des deux forces :

- gradient de teneur en eau
- gradient de température.

Ces quatre coefficients sont :

$$D_{\theta \ell} = - K(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} ,$$

$$D_{\theta v} = D_{va} \frac{\rho_v}{\rho_\ell} \nu \alpha a \frac{gM}{RT} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{P}{P - p_v} ,$$

$$D_{T\ell} = K(\theta)\ \frac{\partial \Psi}{\partial T}$$

et $$D_{Tv} = g(\theta)\ \frac{D_{va}}{\rho_\ell}\ \nu\ h\ \varepsilon\ \varphi\ .$$

Les coefficients du transport liquide, $D_{\theta\ell}$ et $D_{T\ell}$, nécessitent la connaissance des deux "caractéristiques" du sol, $K(\theta)$ et $\Psi(\theta, T)$, mais plus précisément de trois grandeurs :

$$K(\theta)\ ,\ \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \text{ et } \frac{\partial \Psi}{\partial T}$$

Pour connaître les coefficients du transport en phase vapeur, $D_{\theta v}$ et D_{Tv}, il faut connaître les grandeurs suivantes :

1) *pour $D_{\theta v}$* : D_{va} , ρ_v, ν , α, a , $\frac{gM}{RT}$, $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$, en supposant connue la masse volumique de l'eau liquide ρ_ℓ.

Dans cette liste, D_{va}, ρ_v , $\nu = \frac{P}{P - p_v}$ sont des grandeurs relatives au mélange gazeux air-vapeur. Si on suppose que p_v et ρ_v sont liés par la loi des gaz parfaits, il y a trois grandeurs inconnues :

$$D_{va}\ ,\ \rho_v \text{ et } P\ )$$

ou D_{va} , $h = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}}$ et P , h étant l'humidité relative. La connaissance de h est équivalente à celle de ρ_v, car ρ_{vs} est connu dès que la température est connue.

Les autres paramètres de la liste sont :

* le facteur de tortuosité α qu'il faut déterminer expérimentalement pour chaque sol.

* a, teneur en gaz volumique, liée à θ et n par :

$$a + \theta = n$$

La détermination de a revient donc à celle de θ et n .

* $\frac{gM}{RT}$, où seule la température est à mesurer.

* $\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$, connu dès que $\Psi(\theta)$ est connu sans ambiguité.

Au total, pour $D_{\theta v}$, il faut donc déterminer sept paramètres :

D_{va} , h , P , α , θ , n , et T.

2) *pour* D_{Tv} : $g(\theta)$, D_{va} , ν , h , ε et φ .

* la connaissance de $g(\theta)$ est liée à celle de n, θ et θ_k, teneur en eau en deça de laquelle cesse la continuité physique de la phase liquide. Ce critère est sans doute arbitraire, mais on peut estimer que θ_k est voisin de la teneur en eau résiduelle, teneur en eau après un drainage gravitaire à partir de la saturation.
  Il y a donc une seule inconnue nouvelle, θ_k .

* D_{va} , ν , h , $\varepsilon = \dfrac{\partial \rho_{vs}}{\partial T}$ ne sont pas des inconnues nouvelles.

* $$\varphi = \frac{(\nabla T)_{ma}}{a(\nabla T)_{ma} + (\nabla T)_{mw} + (1-a-\theta)(\nabla T)_{ms}}$$

  nécessite la connaissance de la conductivité thermique des composants du sol en fonction de la température, donc en particulier la composition chimique exacte de la matrice solide, mais aussi la composition volumique ou massique de la phase gazeuse air-vapeur, car $(\nabla T)_{ma}$ est un gradient moyen sur l'ensemble des pores remplis de gaz.

Au total, pour D_{Tv}, il faut déterminer deux paramètres supplémentaires.

Pour l'ensemble des quatres coefficients de PHILIP et de VRIES, il faut donc mesurer ou calculer 12 paramètres.

Les difficultés des mesures au laboratoire sont les suivantes :

* il faut mesurer simultanément toutes les grandeurs dans les conditions "non-isothermes", c'est-à-dire une fois que les gradients de succion (ou de teneur en eau) et les gradients de température sont installés.

* les seules grandeurs mesurables de façon satisfaisante sont :

  . la teneur en eau θ à l'aide des rayons γ,

  . la température à l'aide de thermistors ou de thermocouples,

  . la succion ψ à l'aide de l'ensemble tensiomètre-capteur de pression.

De ces trois grandeurs, c'est ψ qui est la plus délicate à mesurer. Une exploration des coefficients du transport sur une gamme de teneur en eau allant de

la dessication complète à la saturation complète, se heurte à la détermination pratique de ψ . On sait que l'ensemble tensiomètre-capteur de pression "décroche" à environ -250 mbars, ce qui oblige à changer de méthode de détermination de ψ , donc de colonne et d'appareillage et la mesure "non-isotherme" unique perd sa signification.

* Les mesures directes de h, humidité relative, et P pression totale de la phase gazeuse se heurtent à des problèmes technologiques très difficiles. Les psychromètres à point de rosée en sont encore au stade de la mise au point. La mesure directe de P a fait l'objet de travaux récents (VACHAUD, GAUDET, KURAZ, 1973) qui ouvrent la voie dans ce domaine.

L'expérience "idéale" devrait comprendre, pour la détermination des coefficients D de PHILIP et de VRIES, sur une même colonne :

- la mesure de θ de $\theta = 0$ à $\theta = n$,
- la mesure continue de ψ de $\psi = 0$ à une valeur élevée de ψ , par exemple - 15 bars,
- la mesure de la température,
- la mesure de P,
- la mesure de h,
- la mesure du coefficient de tortuosité α ,
- la mesure et le contrôle de toutes pertes calorifiques durant l'expérience,
- la mesure directe du flux liquide et du flux de vapeur dans la colonne.

2 - *LES EQUATIONS DE CARY-TAYLOR*

L'utilisation pratique d'équations phénoménologiques déduites de la Thermodynamique des Processus Irreversibles pose des problèmes difficiles à plusieurs niveaux :

(1) Le système"colonne du laboratoire" demande à être rigoureusement défini dans le cadre des hypothèses de la TPI : définition des composants chimiques k en présence, définition des phases, qui sont dans le cas le plus simple au nombre de trois, matrice solide, phase liquide et phase gazeuse constituée du mélange vapeur d'eau-air.

(2) Ecriture des équations de conservation : de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie, pour chaque "partie" du système, c'est-à-dire chaque constituant k dans chaque phase.

(3) L'interaction entre les différentes phases n'apparaît pas dans les équations de CARY-TAYLOR : adsorption-désorption sur les grains de la matrice solide, distillation de la vapeur (évaporation-condensation), échanges de quantité de mouvement, c'est-à-dire dissipations visqueuses.

Dans le formalisme de la TPI, ces interactions apparaissent dans l'écriture des équations de conservation : prenons le cas le plus simple, l'équation de conservation de la masse d'eau, qui se dédouble : une équation traduit la conservation de l'eau liquide, l'autre la conservation de l'eau vapeur :

. eau liquide :

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho_\ell J_\ell) + \sigma_\ell \quad ,$$

. eau vapeur :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho_v J_v) + \sigma_v \; ;$$

les termes σ_ℓ et σ_v sont des termes "sources", des termes de production d'eau liquide et d'eau vapeur, lors du changement de phase :

$$\sigma_\ell = -\nu E$$
$$\sigma_v = +\nu E \quad ,$$

E étant le taux d'évaporation ($g/cm^3 \times s$); ν est ici égal à 1, conformément à la réaction d'équilibre :

$$H_2O \text{ liquide} \rightleftharpoons H_2O \text{ vapeur}$$

Ces équations de conservation de la masse, combinées à l'équation de GIBBS-DUHEM et aux équations de conservation de l'énergie et de l'entropie, fournissent la source entropique σ , d'où on déduit enfin les relations phénoménologiques:

$$J_i = L_{ij} X_j \; .$$

(4) Pour une colonne de sol du laboratoire, peut-on écrire l'expression de la source entropique σ de telle sorte qu'apparaissent sans ambiguité les "flux" et les "forces" tels qu'on les mesure pratiquement ?

La détermination des coefficients L, si l'on se fixe comme précédemment pour but de déterminer les flux J_i à partir de la mesure des "forces" X_j , ne relève pas de la Thermodynamique mais soit d'une analyse physique des phénomènes analogue à celle de PHILIP et de VRIES, soit de mesures systématiques des flux et des forces correspondantes.

Les équations de CARY-TAYLOR telles qu'elles ont été présentées au Chapitre II, "intègrent" le flux liquide et le flux de vapeur sous le vocable de "flux net d'humidité". CARY et TAYLOR ont sans doute vu qu'une telle formulation était insuffisante et ont ajouté aux équations TPI une équation "classique", celle de la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Les conditions d'application de cette équation supplémentaire sont très mal définies : prise à la lettre, elle n'est valable que lorsque l'humidité relative est de 100 %, c'est-à-dire lorsque la vapeur d'eau est saturante. Or, le transfert sous forme vapeur est prépondérant en valeur relative aux faibles valeurs de h , ce qui rend l'équation supplémentaire du transfert de vapeur de CARY et TAYLOR pratiquement inutilisable.

Pour conclure, nous dirons que les équations de CARY et TAYLOR demandent à être révisées sur des bases plus rigoureuses, à condition qu'on puisse définir très exactement la relation entre les concepts de la TPI et les grandeurs mesurées au laboratoire.

L'analyse physique sous-jacente aux équations de PHILIP et de VRIES est certes simplificatrice, mais elle rend paradoxalement mieux compte de l'interaction entre les phénomènes que les relations générales de "couplage" de la Thermodynamique des Processus Irréversibles.

° ° °

ANNEXE I

EQUATIONS DE PHILIP ET DE VRIES

Obtention de l'équation du transfert de la vapeur sous l'effet d'un gradient de teneur en eau et d'un gradient de température simultanés.

- *Point de départ ; loi de STEFAN* -

$$q_v = - D_{va} \nu \alpha a \nabla \rho_v \qquad (g/cm^2.s) \qquad (A1.1)$$

* D_{va} : coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air ($cm^2/s.$).

* $\nu = \frac{P}{P - p_v}$, P pression totale dans un pore "gazeux"

  p_v pression partielle de la vapeur d'eau dans le même pore.

* α facteur de tortuosité tenant compte du milieu poreux
* a teneur volumique en gaz du milieu (cm^3/cm^3)
* ρ_v masse volumique de la vapeur (g/cm^3)
* ∇ symbole du gradient.

- *Points intermédiaires* -

Humidité relative :

$$h = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}} \quad \text{ou} \quad \rho_v = h \rho_{vs} \qquad (A1.2)$$

et aussi :

$$h = \exp\left(\frac{\Psi g M}{RT}\right) \qquad \text{(A1.3)}$$

(A1.2) donne :

$$\rho_v = h \nabla \rho_{vs} + \rho_{vs} \nabla h \qquad \text{(A1.4)}$$

Pour faciliter la lecture des développements qui suivent, nous écrirons $\frac{\partial}{\partial x}$ au lieu de ∇ , x étant une abscisse, nous nous plaçons dans un cas monodimensionnel horizontal.

Le choix de θ et T comme variables d'état indépendantes, donne en toute rigueur :

$$\nabla \rho_v = \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = \frac{\partial \rho_v}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \rho_v}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \qquad \text{(A1.5)}$$

et par (A1.2) :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial \theta} = h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial \theta} + \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial T} = h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T} + \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial T} \qquad \text{(A1.6)}$$

d'où :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial x} = \left(h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial \theta} + \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta}\right) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \left(h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T} + \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial T}\right) \frac{\partial T}{\partial x} \qquad \text{(A1.7)}$$

PHILIP et de VRIES font les hypothèses :

(1) $\frac{\partial h}{\partial T} = 0 \qquad \forall h$

(2) $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial \theta} = 0$

de sorte qu'il reste finalement :

$$\nabla \rho_v = \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad \text{(A1.8)}$$

1. *L'hypothèse (1)* paraît osée au vu de l'équation (A1.3) qui donne, avec $\Psi = \Psi(\theta, T)$:

$$\frac{\partial h}{\partial T} = h \frac{gM}{RT} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial T} - \frac{\Psi}{T} \right] \qquad \text{(A1.9)}$$

$\frac{\partial h}{\partial T} = 0$ implique de façon tout à fait formelle :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{\Psi}{T} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \frac{1}{T} \qquad \text{(A1.10)}$$

En suivant l'idée "physique" de PHILIP et de VRIES, suivant laquelle Ψ est dû entièrement à la tension superficielle à l'interface eau-air,

$$\Psi = \frac{-1}{\rho_\ell g} \frac{2\sigma}{r} \cos \alpha, \qquad \text{(A1.10a)}$$

(A1.10) peut s'écrire :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} = \gamma, \qquad \text{(A1.11)}$$

coefficient de température de la tension superficielle (degré $^{-1}$).

PHILIP et De VRIES donnent pour γ la valeur moyenne de $2{,}09 \cdot 10^{-3}$ degré$^{-1}$ entre 10°C et 30°C (283 et 303°K).

Or $\frac{1}{283} = 3{,}53.10^{-3}$ et $\frac{1}{303} = 3{,}30.10^{-3}$.

La valeur de $2{,}09.10^{-3}$ degré$^{-1}$ pour γ est correcte si l'on se réfère aux valeurs numériques suivantes, tirées des tables (Handbook for Chemistry and Physics, 50 th. Edition) :

Température (°C)	σ (dyne/cm)	γ moyen entre 2 temp. successives ($degré^{-1}$)
5	74,90	
10	74,22	$1,81 \cdot 10^{-3}$
15	73,49	$1,96 \cdot 10^{-3}$
18	73,05	$2,00 \cdot 10^{-3}$
20	72,75	$2,05 \cdot 10^{-3}$
25	71,97	$2,14 \cdot 10^{-3}$
30	71,18	$2,20 \cdot 10^{-3}$
40	69,56	$2,28 \cdot 10^{-3}$

L'erreur faite en écrivant $\frac{\partial h}{\partial T} = 0$ apparaît comme étant de l'ordre de 40 %. PHILIP et De VRIES, toutefois, n'ont pas fait l'analyse formelle précédente, déduite de A1.3, pour fonder leur hypothèse, mais ils l'ont déduite d'un raisonnement physique, à partir de données expérimentales de CARMAN et RAAL (1951), mettant en jeu l'adsorption aux faibles valeurs de h et la condensation capillaire aux fortes valeurs de h. Nous renvoyons le lecteur à l'article original de PHILIP et De VRIES (1957) pour les détails de ce raisonnement. L'hypothèse la plus sujette à caution est le fait que ψ ne dépende que de la tension superficielle σ de l'interface eau-air. Cette hypothèse est employée par PHILIP et De VRIES dans leur raisonnement mais aussi par nous dans les conséquences de la relation analytique $\frac{\partial h}{\partial T} = 0$, à savoir que :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial T} = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} .$$

Ceci joue en faveur de PHILIP et De VRIES, et il est donc difficile d'avoir une idée de l'erreur commise si l'on adopte (A1.10a).Nous pouvons présumer qu'elle est inférieure à 40 %, sans pouvoir dire de combien.

A notre connaissance, CARY (1962, 1964, 1966, 1972) est le seul à critiquer cette hypothèse, qui joue un rôle tout aussi important dans le transport de l'eau

liquide sous l'effet d'un gradient thermique. Nous en reparlerons à propos de ce transport.

2. *Dire que* $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial \theta} = 0$ n'est pas en fait une hypothèse, car la masse volumique de la vapeur d'eau saturante ρ_{vs}, comme sa pression p_{vs}, ne dépendent que de la température. θ et T étant ici deux variables indépendantes, il va de soi que $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial \theta} = 0$.

Revenons donc à l'équation (A1.8) :

$$\nabla \rho_v = \rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + h \frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) ,$$

qui va nous permettre d'atteindre une forme proche de la forme finale que PHILIP et De VRIES donnent à l'équation de diffusion de la vapeur (A1.1).

Le second terme de cette équation ne pose pas de problème : $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T} = \varepsilon$ est le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de saturation de la vapeur d'eau, bien connue. ε prend les valeurs données par le tableau ci-après dans l'intervalle de température de référence où se plaçent PHILIP et De VRIES, 10°C - 30°C.

Dans le premier terme de (A1.8), en tenant compte de la relation (A1.3), on obtient :

$$\frac{\partial h}{\partial \theta} = h \frac{gM}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} , \qquad \text{(A1.12)}$$

qui avec $h = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}}$ donne :

$$\rho_{vs} \frac{\partial h}{\partial \theta} = \frac{gM}{RT} \rho_v \frac{\partial \psi}{\partial \theta} . \qquad \text{(A1.13)}$$

(A1.8) s'écrit :

$$\nabla \rho_v = \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = \frac{gM}{RT} \rho_v \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right) + h \varepsilon \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad \text{(A1.14)}$$

Température (°C)	ρ_{vs} (10^6 g/cm^3)	$= \frac{\Delta \rho_{vs}}{\Delta T(=1)}$ (10^6 g/cm^3. degré)
10	9,39	—
11	10,00	0,61
12	10,65	0,65
13	11,33	0,68
14	12,05	0,72
15	12,82	0,77
16	13,62	0,80
17	14,46	0,84
18	15,35	0,89
19	16,29	0,94
20	17,27	0,98
21	18,31	1,04
22	19,40	1,09
23	20,55	1,15
24	21,75	1,20
25	23,01	1,26
26	24,34	1,33
27	25,73	1,39
28	27,19	1,46
29	28,72	1,53
30	30,33	1,61

de sorte que l'équation de diffusion de la vapeur (A1.1) devient :

$$q_v = - D_{va} \nu \alpha a \frac{gM}{RT} \rho_v \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - D_{va} \nu \alpha a h \varepsilon \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \qquad (A1.15)$$

ou :

$$q_v = - \rho_\ell D_{\theta v} \nabla \theta - \rho_\ell (D_{TV})_0 \nabla T \qquad (A1.16)$$

où les "coefficients de diffusion" sont :

$$D_{\theta v} = \frac{1}{\rho_\ell} D_{va} \nu \alpha a \frac{gM}{RT} \rho_v \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \qquad (cm^2/s) \qquad (A1.17)$$

coefficient de diffusion de la vapeur sous l'effet du gradient de teneur en eau

et :

$$(D_{TV})_0 = \frac{1}{\rho_\ell} D_{va} \nu \alpha a h \varepsilon \qquad (cm^2/s \times degré) \qquad (A1.18)$$

coefficient de "diffusion" de la vapeur d'eau sous l'effet du gradient thermique ∇T. Ce n'est pas la forme finale D_{TV} de PHILIP et De VRIES. Celle-ci résultera d'uneautre hypothèse importante des auteurs: l'"interaction" entre la phase liquide et la phase vapeur.

Interaction des phases liquide et vapeur

Le coefficient final D_{TV} de "diffusion" de la vapeur sous l'effet d'un gradient thermique résulte de l'examen de l'interaction entre la phase liquide et la phase vapeur dans le milieu poreux. Il faut dès lors distinguer deux cas :

. le sol est relativement sec,
. le sol est moyennement ou très humide.

a) Sol relativement sec

Le milieu est supposé tel que la teneur en eau θ est inférieure à une certaine valeur critique θ_K . θ_K peut être défini comme la teneur en eau à laquelle la conductivité hydraulique K est une certaine fraction arbitraire mais faible de la conductivité "saturée". Cet état correspond à une discontinuité physique de la phase liquide. Il est rappelé que la phase "liquide" est la phase capable d'écoulement visqueux.

Cette discontinuité physique de la phase liquide se traduit par l'existence d'"ilots" liquides schématisés Figure A1 ou de "coins" liquides isolés.

Considérons les deux ménisques A et B de la figure A1 (lignes en trait plein), en équilibre thermodynamique. Supposons qu'un gradient de pression de vapeur dû à un champ thermique apporte un flux de vapeur vers la face A, comme l'indique la flèche. Cette vapeur va se condenser sur la face A et il va en résul-

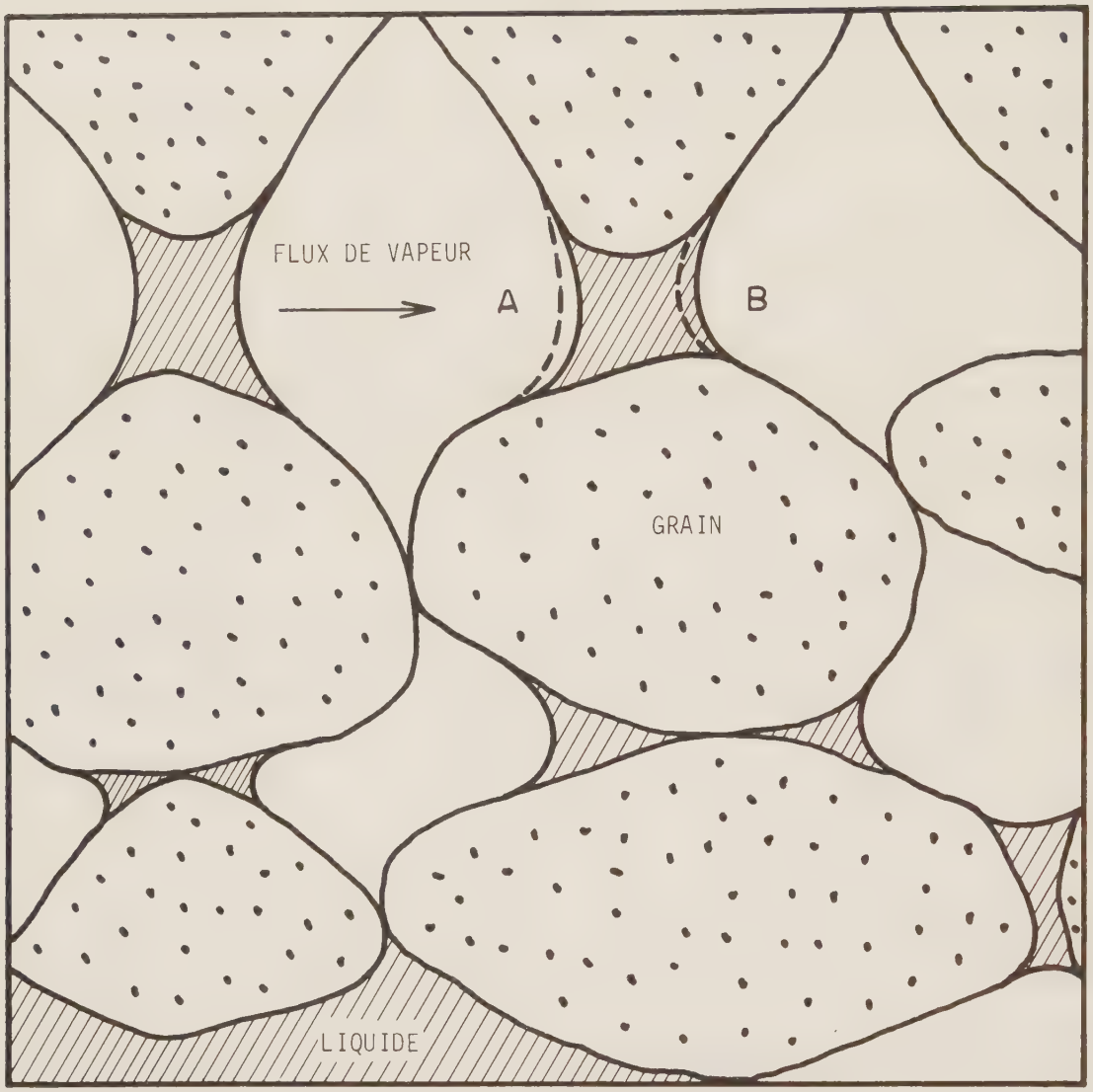


Figure A1

ter une évaporation sur la face B. Ces deux processus de condensation en A et d'évaporation en B tendent à diminuer la courbure du ménisque A et à augmenter celle de B. Il en résulte un "glissement" capillaire vers la gauche de l'îlot liquide, et les nouvelles courbures des ménisques sont telles qu'elles compensent exactement en masse d'eau le flux net résultant de l'ensemble condensation-évaporation. C'est un modèle que les auteurs appellent "série-parallèle". Le flux de vapeur a liue dans des pores "gazeux" en série et parallèlement, le flux d'eau liquide s'ajuste pour contrebalancer ce flux de vapeur.

La question qui se pose est de savoir comment on peut avoir une idée de l'ordre de grandeur de ce flux de vapeur. Il faudrait pour cela analyser le champ thermique et les gradients de concentration à l'échelle du pore, une telle analyse serait sans doute très compliquée si elle est possible. PHILIP et De VRIES proposent donc l'analyse simplifiée suivante, fondée sur les propriétés thermiques différentes des divers matériaux constituant le milieu poreux, l'eau, l'air, et les grains solides.

Plaçons-nous à l'échelle des pores et considérons un pore rempli d'air à travers lequel diffuse, au sens ordinaire, de la vapeur d'eau. Le flux de vapeur à travers un tel pore peut s'écrire, d'après le résultat partiel (A1.18) :

$$(q_V)_a = - D_{va} \nu h \varepsilon (\nabla T)_a \qquad \text{(A1.19)}$$

équation dans laquelle α et a ne figurent plus, puisqu'ils sont égaux à l'unité [$\alpha = 1$ puisque dans un pore purement gazeux il n'est plus question de tortuosité, et $a = 1$ teneur en air volumique du milieu air.]

* $(\nabla T)_a$ est le gradient de température régnant à travers le pore ;
* les autres quantités, D_{va} , ν , h , ε, sont définies.

En fait, il faut prendre une moyenne des flux et des gradients de température sur l'espace de tous les pores "gazeux" et remplaçer (A1.19) par :

$$q_V = - D_{va} \nu h \varepsilon (\nabla T)_{ma} \, , \qquad \text{(A1.20)}$$

où $(\nabla T)_{ma}$ est le gradient moyen de température sur tout l'espace des pores remplis de gaz.

Pour avoir le coefficient définitif D_{TV} de l'équation (1.2), il suffit d'écrire que le flux de vapeur donné par (A1.20) et le flux de vapeur $q_v = \rho_\ell D_{TV} \nabla T$ de l'équation (1.2) sont les mêmes, compte-tenu de la description de l'interaction de la phase liquide et de la phase gazeuse décrite ci-dessus qui se traduit numériquement de la façon suivante : la section totale de passage du flux de vapeur doit inclure les sections occupées par les "îlots""liquides", autrement dit a doit être remplacé par $a + \theta$, θ étant la teneur en eau liquide. L'égalité des flux devient donc finalement :

$$- D_{va} (a + \theta) \nu h \varepsilon (\nabla T)_{ma} = - \rho_\ell D_{TV} \nabla T \qquad (A1.21)$$

où cette fois ∇T est le gradient thermique "global" dans le milieu poreux, intégrant les trois phases : grains, eau liquide, air + vapeur d'eau.

$a + \theta$ n'étant autre que la porosité n du milieu, le coefficient D_{TV} s'écrira, dans le cas d'un milieu sec ($\theta < \theta_K$) :

$$D_{TV} = \frac{D_{va}}{\rho_\ell} n \nu h \varepsilon \frac{(\nabla T)_{ma}}{\nabla T} \qquad (A1.22)$$

où nous rappelons la signification des paramètres :

* D_{va} : diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air (cm^2/s)
* ρ_ℓ : masse volumique de l'eau liquide (g/cm^3)
* n : porosité du milieu (cm^3/cm^3) = a +
* ν : $\frac{P}{P-p_v}$ avec - P pression totale dans la phase gazeuse
  - p_v pression partielle de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse
* h : humidité relative (sans dimension)
* ε : $\frac{\partial \rho_{vs}}{\partial T}$ (g/cm^3 x degré) ρ_{vs} masse volumique de la vapeur d'eau saturante

* $(\nabla T)_{ma}$: gradient de température moyen sur l'espace des pores contenant la phase gazeuse (air + vapeur)

* ∇T : gradient de température "global" dans le milieu poreux.

Reste à savoir comment on évalue le rapport $\frac{(\nabla T)_{ma}}{\nabla T} = \varphi$

Tout d'abord, ∇T peut être analysé comme une somme de trois termes, correspondant aux trois phases en présence : gazeuse, eau liquide, matrice solide.

De VRIES (1952) a indiqué comment on pouvait évaluer les ∇T grâce aux conductivités thermiques respectives des différentes phases, et à la forme des pores. Il résulte de ces travaux, et étant donnée la définition de a et θ , que :

$$\varphi = \frac{(\nabla T)_{ma}}{a(\nabla T)_{ma} + (\nabla T)_{mw} + (1-a-\theta)(\nabla T)_{ms}} , \qquad (A1.23)$$

où le dénominateur égale ∇T et les indices a, w et s, réfèrent à l'air, à l'eau liquide et à la matrice solide.

PHILIP et De VRIES calculent des valeurs numériques de φ pour différents θ et $a + \theta$, en prenant les valeurs suivantes pour les conductivités thermiques:

matrice solide : 7.10^{-3} cal/cm x s x (°C) valeur typique pour les minéraux de la plupart des sols courants.

air : $0{,}0615.10^{-3}$ cal/cm x s x (°c)

eau liquide : $1{,}42.10^{-3}$ cal/cm x s x (°C)

ces troix valeurs étant prises à 20°C.

Les valeurs de φ sont données par le tableau suivant :

θ	pour $a+\theta = 0{,}7$	pour $a+\theta = 0{,}5$	pour $a+\theta = 0{,}3$
0,0	1,4	1,9	3,0
0,1	1,3	1,7	2,0
0,3	1,5	1,7	2,1
0,5	1,5	1,8	
0,7	1,6		

On peut voir que ς et donc D_{TV} peuvent varier d'un facteur 2 suivant la porosité. Le tableau ainsi présenté peut induire en erreur car toute l'analyse qui précède est valable pour les très faibles teneurs en eau. Il faut donc ne s'intéresser qu'aux deux premières lignes.

b) *Sol moyennement ou très humide,* $\theta > \theta_k$

L'analyse précédente perd sa validité dans le cas où le sol est relativement humide, c'est-à-dire où la phase liquide devient physiquement continue. Aux teneurs en eau moyennes, les continuités des phases liquide et vapeur peuvent coexister ; aux fortes teneurs en eau, il n'y a plus que la phase liquide continue.

La décroissance du flux de vapeur à travers les "îlots" liquides n'est pas seulement due à la réduction du nombre d'îlots contribuant à ce transfert, mais aussi à l'augmentation de leur taille, et donc à l'augmentation du rayon de courbure des ménisques tels que A et B de la figure FA1, de sorte que l'ajustement rapide des courbures décrit plus haut n'est plus possible.

Une analyse à l'échelle des pores serait encore plus compliquée que dans la situation précédente et la simplification suivante est proposée :

PHILIP et De VRIES supposent que lorsque θ augmente au-delà de θ_k, la décroissance du flux de vapeur peut être décrite en première approximation en remplaçant $n = a + \theta$ de (A1.22) par $a + f(a)\,\theta$ où $f(a) = 1$ pour $a \geqslant a(\theta_k)$ et ils proposent même pour simplifier encore : $f(a) = \frac{a}{a(\theta_k)}$ et donc $f \to 0$ lorsque $a \to 0$.

En résumé, nous écrirons le coefficient D_{TV} :

$$D_{TV} = g(\theta)\,\frac{D_{va}}{\rho_\ell}\,\forall h \in \varsigma\,, \qquad \text{(A1.24)}$$

avec :

* $g(\theta) = a + \theta = n$ pour $\theta < \theta_k$
* $g(\theta) = a\left[1 + \frac{\theta}{a(\theta_k)}\right] = (n - \theta)\left(1 + \frac{\theta}{n - \theta_k}\right)$ pour $\theta > \theta_k$.

ANNEXE II

EQUATIONS DE CARY ET TAYLOR

1. *LES RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES TPI*

1.1. *Introduction*

Tous les processus naturels évoluent de façon irréversible avec une certaine dissipation de l'énergie. La base des relations phénomènologiques TPI est la notion de source d'entropie qui est une fonction de dissipation générale.

La thermodynamique classique ou "thermostatique", décrit l'état ou l'évolution d'un système A en ne tenant compte que des seuls échanges de matière et d'énergie de ce système avec son environnement, et en négligeant par conséquent toutes les données sur l'état interne de A. Cette attitude n'a de sens que si l'on fait l'hypothèse que l'intérieur du système A n'est le siège d'aucun phénomène physique ou physico-chimique. Sous cette restriction impliquant l'équilibre interne global du système, les variations δS de la fonction entropie S sont quantitativement déterminées :

- par la quantité de chaleur échangée δQ si le système est fermé :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

- par à la fois la quantité de chaleur et de matière échangées si le système est ouvert.

Pour une évolution infinitésimale réelle, irréversible, la variation de l'entropie est pour un système fermé par exemple :

$$dS = d_e S + d_i S$$

où $d_e S = \frac{\delta Q}{T}$ représente l'entropie échangée avec l'extérieur tandis que $d_i S \geqslant 0$ est l'entropie créée à l'intérieur par les divers mécanismes mis en jeu par suite de l'absence d'équilibre interne.

La termodynamique du "non- équilibre" s'est employée à décrire ce que contient la "production d'entropie" ou source entropique $\frac{d_i S}{dt}$ (t est le temps), que nous noterons σ dans toute la suite. C'est l'expression de la source entropique σ qui fournira les relations phénoménologiques TPI.

1.2. Hypothèses de base

1.2.1. La problématique de la Thermostatique est adoptée intégralement.

1.2.2. On peut diviser un système (S) donné en sous-systèmes dans chacun desquels l'hypothèse précédente garde sa validité.

1.2.3. Hypothèse de l'équilibre local

On suppose que bien que le système (S) total ne soit pas en équilibre, il existe un ensemble de sous-systèmes de (S) en "équilibre local", auxquels on pourra appliquer les relations d'équilibre de la thermostatique, et en particulier la relation de GIBBS- DUHEM.

1.3. Relation entre la source entropique σ, les flux J_i et les "forces" X_j.

1.3.1. Expression de la source entropique σ.

Elle résulte de la combinaison de l'équation d'équilibre de GIBBS-DUHEM et des équations de conservation de la masse, de l'énergie totale, et de l'entropie.

- Relation de GIBBS-DUHEM - (GROENEVELT et BOLT (1969))

Pour un système (S) de masse m, de volume V, contenant les espèces k :

$$d(\rho e) = T\, d(\rho s) + \sum^{n} \tilde{\mu}_k\, d\rho_k \qquad \text{(A2.1)}$$

$\rho = m/V = \Sigma \rho_k$ (g/cm^3) masse volumique totale du système

$e = \frac{1}{\rho}\frac{E}{V}$ énergie "statique" spécifique (erg/g) = énergie interne + énergie potentielle.

$s = \frac{1}{\rho}\frac{S}{V}$ entropie spécifique du système (erg/g x degré)

$\tilde{\mu}_k$ = potentiel thermodynamique massique du système (erg/g) = μ_k (potentiel chimique) + π_k (potentiel dans le champ des forces de volume.

$\rho_k = \frac{m_k}{V}$, m_k masse du constituant k.

Pour pouvoir combiner (A2.1) avec les équations de conservation, on l'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = T \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \sum^{n} \tilde{\mu}_k \frac{\partial \rho_k}{\partial t} \cdot \qquad \text{(A2.2)}$$

Chaque terme de cette équation peut être écrit sous la forme div j + (σ), j étant un flux et (σ) un terme de source, conformément aux équations de conservation.

Energie statique : $$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = - \nabla . j_e + \sigma_e \ ; \qquad \text{(A2.3)}$$

Entropie : $$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = - \nabla . j_s + \sigma \ ; \qquad \text{(A2.4)}$$

Masse : $$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \nabla . j_k + \sigma_k \cdot \qquad \text{(A2.5)}$$

$\nabla .$ est le symbole de la divergence.
Le terme qui nous intéresse est le terme σ de (A2.4), on l'obtient par les équations (A2.2), (A2.3), (A2.4) et (A2.5) après avoir explicité les flux, et précisé les termes de source.

On peut montrer ainsi (GROENEVELT et BOLT, 1969) que :

$$j_e = j_q + j_\pi + \tau \, . \, v \qquad \text{(A2.6)}$$

flux d'énergie "statique", avec :

j_q : flux total de chaleur (y compris l'enthalpie transportée par le flux de masse)

j_π : flux d'énergie potentielle

$\tau \, . \, v$: flux d'énergie visqueuse.

τ est le tenseur des contraintes visqueuses

v est la vitesse du barycentre du système.

$$j_s = \frac{j_q + j_\pi - \sum^{n} \tilde{\mu}_k \, j_k}{T}$$

$\sigma_e = - v \cdot A$ A étant la force par unité de volume accélérant le barycentre du système.

$\sigma_k = 0$ si on suppose qu'il n'y a pas de production de matière au sein du système. S'il y avait des réactions chimiques par exemple, σ_k aurait la forme $\nu_{ki} J_i$, ν_{ki} étant des coefficients proportionnels aux coefficients stoechiométriques du composant chimique k dans la réaction i et J_i la vitesse de la réaction i.

Avant de revenir à l'équation (A2.2), nous introduisons le flux de chaleur sensible j_q, excluant l'enthalpie due au transport de masse. En flux barycentriques, $J_{q'}$ est lié à J_q par :

$$J_{q'} = J_q - h_k J_k \qquad \text{(A2.7)}$$

h_k étant l'enthalpie spécifique du composant k.

Utilisant enfin la relation thermodynamique :

$$T d \left(\frac{\tilde{\mu}_k}{T}\right) = (d \tilde{\mu}_k)_T - \frac{h_k}{T} dT \ , \qquad \text{(A2.8)}$$

(A2.4) fournissant la source d'entropie σ s'écrit :

$$\sigma = - j'_q \frac{\nabla T}{T} - \sum_k^n j_k (\nabla \tilde{\mu}_k)_T - \nabla . \tau . v - v . A \qquad \text{(A2.9)}$$

1.3.2. Hypothèses supplémentaires

Telle qu'elle est écrite en (A2.9), la source entropique se présente comme une somme de termes de la forme $\sum j_i X_i$ mais aussi des deux termes $\nabla . \tau . v$ et $v . A$.

Pour aboutir à la forme

$$T\sigma = \sum j_i X_i \ , \qquad \text{(A2.10)}$$

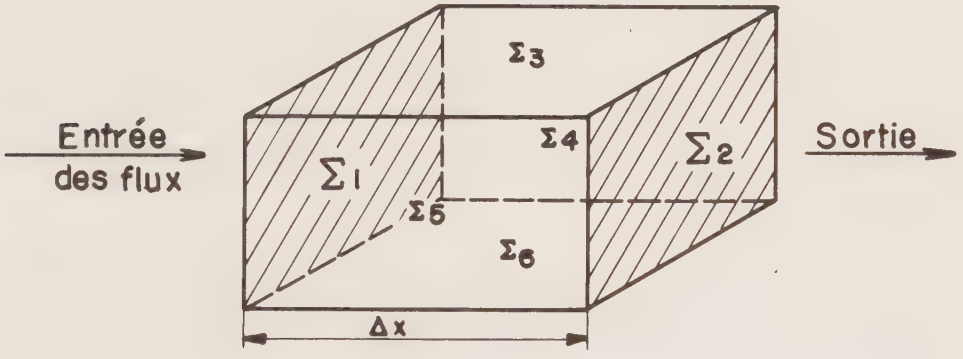
il faut donc démontrer que,

au moins dans certains cas spéciaux à préciser, les deux derniers termes peuvent être négligés. Alors que CARY et TAYLOR (1964) ne réfèrent pas explicitement à cette difficulté, BOLT et GROENEVELT (1969) montrent que ces deux termes peuvent être négligés dans certaines conditions bien particulières : dans le cas d'un milieu poreux :

* macroscopiquement homogène
* ou s'écoule (macroscopiquement) dans une seule direction les composants liquides k supposés saturer complètement le milieu, et en régime permanent.

BOLT et GROENEVELT sont parfaitement conscients du problème de l'échelle à laquelle on doit se placer lorsque l'on veut parler de "système", et de "flux". Ils considèrent que les équations phénoménologiques n'ont aucun intérêt pratique si dans leur expression ne figurent pas des "flux" et des "forces" macroscopiques et donc mesurables. Or, dans la source entropique, sous forme (A2.10), j_i est un flux local, que l'on ne sait pas mesurer. BOLT et GROENEVELT développent donc une autre forme de la source entropique dans laquelle :

* le "système" considéré est un prisme de volume V, de surfaces latérales $\Sigma_1, \cdots, \Sigma_6, \Sigma_1$ et Σ_2 étant unitaires.



et la longueur du prisme dans la direction des flux étant Δx. En somme, ils se placent à l'échelle de la colonne du laboratoire.

* les diverses grandeurs : flux, potentiels, température, sont des moyennes sur les surfaces occupées réellement par la phase liquide.

Ils aboutissent ainsi à la source entropique donnée par :

$$T\sigma\,\Delta x = -\frac{j'_q}{T}\,\Delta T - \sum^{n} j_k\,(\Delta\tilde{\mu}_k)_T\,, \qquad \text{(A2.11)}$$

où il est démontré que l'intégrale des deux derniers termes de (A2.9) sur V est négligeable.

* j'_q et j_k sont les flux moyens à travers Σ_1 et Σ_2.
* ΔT est la différence de température entre les faces Σ_1 et Σ_2.
* $\Delta\tilde{\mu}_k$ est la différence entre les potentiels thermodynamiques de l'espèce k entre Σ_1 et Σ_2.
* $(\Delta\tilde{\mu}_k)_T = \Delta\tilde{\mu}_k + \overline{S}_k\,\Delta T$, $\overline{S}_k$ étant l'entropie spécifique moyenne sur le volume V, de l'espèce k.
* La définition de T demande à être précisée :

$$T = \frac{\langle T_1\rangle + \langle T_2\rangle}{2}$$

est définie comme la température moyenne dans la phase liquide sur le volume V. $\langle T_1\rangle$ et $\langle T_2\rangle$ sont les températures moyennes dans la phase liquide sur les surfaces Σ_1 et Σ_2 d'entrée et de sortie du volume V, donc sur les aires $n\Sigma_1$ et $n\Sigma_2$ où n est la porosité du milieu. Il est supposé en plus que la température moyenne de la phase solide dans le volume V et sur les surfaces latérales de V est la même que la température moyenne dans la phase liquide.

Il est intéressant de rapprocher ces considérations sur les températures dans les différentes phases de celles de PHILIP et de VRIES (1957). Leur ∇T, gradient global de température à travers le milieu, est le $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ de BOLT et GROENEVELT. Le rapprochement des deux points de vue s'arrête ici; l'analyse de PHILIP et de VRIES est fondée sur les différences de gradients locaux dans les phases solide, liquide et gazeuse donc dans un milieu non saturé.

1.3.3. Les relations phénoménologiques

(A2.11) est sous la forme qui permet d'après la TPI d'écrire les relations entre les "flux" et les "forces" c'est-à-dire :

$$T\sigma = \sum j_i\,X_i$$

qui donne :

$$j_i = L_{ki}\ X_k \qquad \text{(A2.12)}$$

i et k étant deux indices qui parcourent l'ensemble de tous les flux et de toutes les forces présents dans l'expression de la source entropique.

Dans (A2.12) la relation entre flux et forces est linéaire. C'est l'hypothèse de la TPI dite "linéaire", celle qui décrit les processus qui ont lieu près de l'équilibre, où la source entropique devient nulle. A la limite, $j_i X_i \rightarrow 0$ et $j_i \rightarrow 0$, $X_i \rightarrow 0$, ce qui justifie les relations linéaires et homogènes (A2.12).

Appliquées au transport simultané de masse du composant k et de chaleur sensible, ces relations s'écrivent d'après (A2.11) :

$$\left.\begin{aligned} j_k &= L_{kk}\ \frac{(\nabla \tilde{\mu}_k)_T}{T} + L_{kq'}\ \frac{\nabla T}{T^2} \quad (g/cm^2 \times s) \\ j_{q'} &= L_{q'k}\ \frac{(\nabla \tilde{\mu}_k)_T}{T} + L_{q'q'}\ \frac{\nabla T}{T^2} \quad (erg/cm^2 \times s) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A2.13)}$$

Les "forces" sont donc $\frac{(\nabla \tilde{\mu}_k)}{T}$ et $\frac{\nabla T}{T^2} = \frac{1}{T} \nabla (\mathrm{Ln} T)$.

Le symbole ∇ représente ici $\frac{\Delta}{\Delta x}$.

1.3.4. Les relations d'ONSAGER

D'une façon générale, lorsque la source entropique σ a été mise sous la forme $\sigma = J_i\ X_i$, et que la relation entre flux et forces est supposée linéaire,

$$J_i = L_{ki}\ X_k$$

la matrice des coefficients L_{ki} est symétrique ; c'est le "théorème d'ONSAGER". Les conditions exactes de validité de ce théorème sont délicates à exposer et le lecteur est prié de se référer par exemple à l'ouvrage de De GROOT et MAZUR (1969) pour les détails.

L'utilité pratique de la symétrie de la matrice L_{ki} se limite à la réduction du nombre de coefficients phénoménologiques à déterminer dans un trans-

port"couplé". Mais il existe une critique de ces relations au niveau théorique. COLEMAN et TRUESDELL ont lancé la controverse en 1960, et TRUESDELL l'entretient jusqu'en 1969 dans son livre "Rational Thermodynamics". Cette critique dépasse de très loin le cadre de ce mémoire et se place au niveau de la théorie thermodynamique des milieux continus. L'une des conclusions importantes que nous retenons de cette critique (et qui nous paraît grave) est la suivante (COLEMAN et TRUESDELL, 1960) :

Considérons un ensemble de n "flux thermodynamiques" J_i fonctions linéaires et homogènes de n "forces thermodynamiques" X_i :

$$J_i = \sum_{i=1}^{n} L_{ij} X_i \qquad \text{(A2.14)}$$

Théorème de réciprocité d'ONSAGER :

* *"Si chaque flux* J_i *est la dérivée par rapport au temps d'une variable thermodynamique* a_i :

$$J_i = \frac{da_i}{dt} \qquad \text{(A2.15)}$$

* *Si chaque* a_i *est une fonction paire des vitesses des particules constituant le système (principe de la réversibilité microscopique) et est tel que :*

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} g_{ij} a_i a_j \qquad \text{(A2.16)}$$

est l'entropie du système (à une constante près).

* *Si les forces* X_j *ont été choisies de telle sorte que :*

$$X_j = \frac{\partial S}{\partial a_j} = \sum_{i=1}^{n} g_{ij} a_i \qquad \text{(A2.17)}$$

alors la matrice L_{ij} *des coefficients de* (A2.14) *est symétrique :*

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad \forall (i, j) \qquad \text{(A2.18)}$$

Les flux sont supposés indépendants c'est-à-dire non liés par une relation du type $\sum J_i = 0$.

L'équation (A2.16)donne :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} g_{ij} \dot{a}_i a_j \quad \text{(source d'entropie)} \qquad \text{(A2.19)}$$

Si on compare (A2.19) à (A2.15) et (A2.17) on voit que pour que les flux J_i et les forces X_i de (A2.14) satisfassent (A2.15) et (A2.17), il est nécessaire que :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{1}^{n} J_i X_i \qquad \text{(A2.20)}$$

Mais le fait que (A2.20) soit une conséquence de (A2.15) et (A2.17) ne signifie pas que le théorème d'ONSAGER implique la validité de (A2.18) pour tous les flux et les forces satisfaisant (A2.14) et (A2.20). Car les relations (A2.14) et (A2.20) ne sont pas suffisantes pour que (A2.15) et (A2.17) soient vraies. Autrement dit le fait de trouver la source entropique sous la forme (A2.20) et de supposer J_i et X_i liés par (A2.14) ne suffit pas pour dire que les J_i sont les dérivées par rapport au temps de variables thermodynamiques a_i et que les X_i sont déterminés par (A2.17), comme le veulent les hypothèses du théorème d'ONSAGER.

Cette première objection est de taille car elle veut dire qu'on ne peut pas décider, lorsqu'on écrit :

$$\frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i$$

lequel des deux termes J_i ou X_i est le "flux" et lequel est la "force" au sens du théorème d'ONSAGER.

La deuxième objection est la suivante : l'affirmation "(A2.14) et (A2.20) impliquent (A2.18)" est inexacte. Plus précisément : étant donné un ensemble (J_i, X_i) satisfaisant (A2.14), (A2.20) et (A2.18), on peut trouver un ensemble, et même une infinité d'ensembles (J'_i , X'_i) satisfaisant (A2.14) et (A2.20) et tels que la matrice des L'_{ij} correspondante soit nécessairement non-symétrique.

1.3.5. Application aux équations A2.13

BOLT et GROENEVELT considèrent les relations réciproques d'ONSAGER comme une hypothèse utile à la réduction du nombre de coefficients L à déterminer pratiquement, soit par la mesure des flux et des forces, soit par des modèles physiques tels que ceux de PHILIP et de VRIES, mais ne les considèrent pas comme une condition à remplir nécessairement par les coefficients de l'équation simplifiée (A2.13).

1.3.6. Extension au cas du milieu non saturé

BOLT et GROENEVELT pensent sans le démontrer que dans le cas d'un milieu non saturé, en régime permanent on peut encore négliger les deux derniers termes de l'équation (A2.9), mais, par ailleurs, le flux d'entropie devra comprendre un terme dû à un flux de chaleur à travers la phase gazeuse, et la source entropique devra contenir un terme rendant compte des transitions de phase. Enfin le flux de masse devra comprendre un terme rendant compte du transport de vapeur dans la phase gazeuse. L'utilisation d'une équation telle que (A2.11) pour la source entropique apparaît alors comme une simplification difficile à justifier. Les relations d'ONSAGER, à fortiori, entre les coefficients L de (A2.13) , déduites de (A2.11), sont difficilement admissibles. Pour toutes ces raisons, il est sans aucun doute inévitable de séparer l'étude en deux, une pour chaque phase, et d'étudier les relations entre les deux phases.

2. CALCUL DU COEFFICIENT β INTERVENANT DANS LE FLUX DE VAPEUR J_V (CARY, 1972)

2.1 - Si on admet que le flux net d'humidité est la somme du flux liquide dû au gradient de succion et du flux de vapeur dû au gradient de température seul, on mesure :

$$q_{W_1} = - \rho_\ell K(\theta) \frac{d\Psi}{dx} - \rho_v J_v \qquad \text{(A2.21)(a)}$$

où

$$J_v = -\beta \alpha' \frac{dT}{dx} \quad \text{en posant} \quad \alpha' = \frac{D_v p_v L(T)}{R^2 T^3} \; . \qquad \text{(A2.21)(b)}$$

Si on répète la même expérience sans gradient thermique, mais avec le même gradient de succion, on mesure :

$$q_{W_2} = - \rho_\ell K(\theta) \frac{d\Psi}{dx} \qquad \text{(A2.22)}$$

Retranchant (A2.22) de (A2.21) on obtient :

$$J_{w_1} - J_{w_2} = - \rho_v \beta \alpha' \frac{dT}{dx} \qquad \text{(A2.23)}$$

où toutes les grandeurs sont connues sauf β .

Cette méthode de détermination de β nous paraît simpliste pour plusieurs raisons :

- il n'est pas dit dans quelles conditions du milieu (succion, teneur en eau, niveau de température) on peut considérer que le flux <u>liquide</u> est dû à $\frac{d\Psi}{dx}$ <u>seul</u> et le flux de <u>vapeur</u> à $\frac{dT}{dx}$ seul. L'expression (A2.21) est donc très sujette à caution.
- entre l'expérience 1(J_{w_1}) et l'expérience 2(J_{w_2}) la différence est l'absence de gradients thermiques dans l'expérience 2. Mais le <u>niveau</u> de température de l'expérience 2 n'est pas précisé par rapport au niveau moyen de température de l'expérience 1, à supposer que ce "niveau moyen" soit défini. Il n'y a aucune raison, étant donnée l'influence de la température sur Ψ pour que J_{w_2} soit égal au $-\rho_\ell K(\theta) \frac{d\Psi}{dx}$ de l'expérience 1, il ne disparait donc pas dans la différence entre les deux flux.

2.2. *Prise en compte de la variation du flux d'eau liquide avec la température (CARY, 1965)*

EXPERIENCE 1

Expérience 1a

* isotherme, température T_1
* il existe un gradient de succion $\frac{d\Psi}{dx}$
* mesure du flux net d'humidité

$$(J_{w,iso})_1 = - K \frac{d\Psi}{dx} \qquad \text{(A2.24)}$$

Expérience 1b

* non-isotherme, "température moyenne" T_1
* il existe un gradient de température uniforme $\frac{dT}{dx}$
* il existe un gradient de succion $\frac{d\Psi}{dx}$ (le même que pour 1a)

* mesure d'un flux net d'humidité :

$$(J_w \text{ , non iso})_1 = - K \frac{d\Psi}{dx} + J_w T_1 \qquad \text{(A2.25)}$$

Ces deux expériences fournissent $J_w T_1$, flux d'humidité dû au gradient thermique, ce qui suppose, comme précédemment, que $- K \frac{d\Psi}{dx}$ est le même dans les deux cas :

$$J_w T_1 = (J_w \text{ , non iso})_1 - (J_w \text{ , iso})_1 \qquad \text{(A2.26)}$$

EXPERIENCES 2

Ce sont les mêmes que les expériences 1, à un niveau de température différent, T_2. On a donc :

$$J_{wT_2} = (J_{w,\text{non iso}})_2 - (J_{w,\text{iso}})_2 \qquad \text{(A2.27)}$$

Rappelons que les J_{wT} sont les flux totaux dus au gradient thermique. L'écoulement ayant lieu en phase liquide et en phase vapeur, on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned} J_w T_1 &= J_{\ell 1} + J_{v1} \\ \text{et} \\ J_w T_2 &= J_{\ell 2} + J_{v_2} \end{aligned}\right) \qquad \text{(A2.28)}$$

CARY suppose maintenant que J_{v_1} et J_{v_2} sont encore donnés par :

$$J_v = -\beta\alpha' \frac{dT}{dx} \quad , \quad \alpha' = \frac{p_v D_v L(T)}{R^2 T^3} \qquad \text{(A2.29)}$$

α' peut être calculé aux deux températures T_1 et T_2 , $\frac{dT}{dx}$ est connu. Dans (A2.28) seuls β, J_{ℓ_1} et J_{ℓ_2} sont inconnus. CARY suppose enfin que J_ℓ varie entre T_1 à T_2 comme l'inverse de la viscosité de l'eau liquide, autrement dit :

$$\frac{J_{\ell 2}}{J_{\ell 1}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \qquad \text{(A2.30)}$$

η_1 et η_2 sont les viscosités de l'eau liquide aux températures T_1 et T_2, on peut les lire dans les tables.

Les trois inconnues J_{ℓ_1} , J_{ℓ_2} et β peuvent être déterminées par les trois équations (A2.28) et (A2.30).

On peut faire les remarques suivantes sur cette façon de déterminer β :

* Ilest supposé que les flux :

$$\left(K \frac{d\Psi}{dx}\right)_{iso} \quad \text{et} \quad \left(K \frac{d\Psi}{dx}\right)_{non\ iso}$$

sont les mêmes ce qui est admissible si les gradients de température sont faibles.

* Par contre, dans (A2.28), J_{w_T} est le flux net d'humidité dû au gradient thermique seul. Dans :

$J_{wT} = J_\ell + J_v$ on devrait en fait écrire :

$J_{wT} = J_{\ell T} + J_{vT}$ les flux du second membre sont les flux de liquide et de vapeur dûs au gradient thermique seul.

Or, lorsqu'on dit que J_ℓ est inversement proportionnel à la viscosité de l'eau liquide, on se réfère à la conductivité $K(\theta)$, donc en fait au flux liquide dû au gradient de succion. L'intervention de la viscosité dans J_ℓ ne nous paraît donc pas justifiée. CARY semble avoir vu cette difficulté (1965). Il y voit une confirmation de l'interaction des divers phénomènes en présence.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ANDERSON D.M. and LINVILLE A. - 1960 - *Temperature fluctuations accompanying water movement through porous media.*
Science 131, 90-91, 1960.

(2) CARSON J.E. and MOSES H. - 1963 - *The annual and diurnal heat-exchange cycles in upper layers of soil.*
J. Appl. Meteo., vol.2, 397-406, June.

(3) CARY J.W. and TAYLOR S.A. - 1962 - *The interaction of the simultaneous flow of heat and water vapor.*
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, 413-416.

(4) CARY J.W. and TAYLOR S.A. - 1962 - *Thermally driven liquid ans vapor phase transfer of water and energy in soil.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., 26, 417-420.

(5) CARY J.W. - 1963 - *Onsager's relation and the non-isothermal diffusion of water vapor.*
J. Phys. Chem. 67, 126-129.

(6) CARY J.W. - 1964 - *An evaporation experiment and its irreversible thermodynamics.*
Int. J. Heat Mass Transfer. Vol.7, 531-538.

(7) CARY J.W. - 1965 - *Water flux in moist soil : thermal versus suction gradients.*
Soil Science, vol. 100, n°3.

(8) CARY J.W. - 1966 - *Soil moisture transport due to thermal gradients : practical aspects.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 30, n°4, 428-433. July-August.

(9) CARY J.W. - 1967 a - *Experimental measurements of soil moisture hysteresis and entrapped air.*
Soil Sc. 104(3) : 174-180.

(10) CARY J.W. and TAYLOR S.A. - 1967 - *The Dynamics of Soil water. Part II - Temperature and solute effects. In Hagan R.M., H.R. Raise and T.W., Edminster, eds. Irrigation of Agricultural Lands, Am.*
Soc. Agron. Monograph n°11, Madison Wisconsin, p. 245.

(11) CARY J.W. - 1967 - *The drying of soil : thermal regimes and ambient pressures*
Agr. Meteor., 4 , 353-365.

(12) CARY J.W. - 1970 - *Measuring unsaturated moisture flow with a meter.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 34, n°1 , 24-27.

(13) CARY J.W. et al. - 1972 - *Effect of temperature on insaturated soil water transport,* in *Soil Water, ASA and SSSA monograph, Madison, Wisconsin, USA.*

(14) CASSEL D.K., NIELSEN D.R. and BIGGAR J.W. - 1969 - *Soil Water movement in response to impcsed temperature gradients.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc. 33 : 493-500.

(15) COLEMAN B.D. and TRUESDELL C. - 1960 - *On the reciprocal relations of Onsager.*
J. of Chem. Physics. vol. 33, n°1, 28-31.

(16) DE GROOT S.R. - 1966 - *Thermodynamics of Irreversible Processes.*
North Holland Publishing Company, Amsterdam.

(17) DE GROOT S.R. and MAZUR P. - 1969 - *Non equilibrium Thermodynamics.*
North Holland Publishing Company, Amsterdam.

(18) DE VRIES D.A. - 1958 - *Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media.*
Trans. Am. Geo. Union, vol. 39, n°5, 909-916, Oct.

(19) DE VRIES D.A. and PECK A.J. - 1958 - *On the cylindrical probe method of measuring thermal conductivity with special reference to soils.*
I. Extension of theory and discussion of probe characteristics.
August J. Phys., vol. 11,n°2, 255-271.
II. Analysis of moisture effects.
August J. Phys., vol. 11, n°3, 409-423.

(20) FRITTON D.D., DON KIRKHAM, SHAW R.H. - 1970 - *Soil water evaporation, isothermal diffusion and Heat and water transfer.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc. vol. 34, n°2, 183-189.

(21) GUELIN P. - 1969 - *Milieux poreux non saturés et théorie des mixtures.*
Bulletin A.I.H.S., vol. XIV, 29-48.

(22) GURR CG, MARSHALL T.J. and HUTTON J.T. - 1952 - *Movement of water in soil due to a temperature gradient.*
Soil Sc, vol. 74, n°5, Nov., p. 335.

(23) GROENEVELT P.H. - 1971 - *Onsager's reciprocal relations.*
Search vol. 2, n°8, pp. 264-267, August.

(24) HADAS A - 1968 - *A comparison between two methods of determining the thermal diffusivity of a moist soil.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 32, n°1, 28-38.

(25) HADAS A. - 1968 - *Simultaneous flow of water and heat under periodic heat fluctuations.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc. , vol. 32, n°3, 297-301, May-June.

(26) HANKS R.J., GARDNER H.R. and FAIRBOURN M.L. - 1967 - *Evaporation of water from soils as influenced by drying with wind or radiation.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 31, n°5, 593-598, Sept. Oct.

(27) JACKSON R.D. -
Water vapor diffusion in relatively dry soil
1964
I : Theoretical considerations and sorption experiments.
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol.28, 172-176.
II : Desorption experiments.
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol.28, 464-466.
III : Steady-state experiments
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 28, 466-470
1965
IV : Temperature and pressure effects on sorption diffusion coefficients.
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 29, n°2, 144-148.

(28) JOSHUA W.D. and E. DE JONG - 1973 - *Soil moisture movement under temperature gradients.*
CanJ. Soil Sc. 53 : 49-57 (Feb).

(29) JURY W.A. - 1973 - *Simultaneous transport of Heat and Moisture through unsaturated porous media.*
Ph. D. Dissertation, April 1973, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, U.S.A.

(30) LETEY J. - 1968 - *Movement of water through soil as influenced by osmotic pressure and temperature gradients.*
Hilgardia, vol. 39, n°14, Nov, p. 405.

(31) MATTHEWS R.K. and BOWEN H.D. - 1963 - *Water vapor transfer in the soil by thermal gradients and its control.*
Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 6, 244-248.

(32) MILLER D.G. - 1960 - *Thermodynamics of irreversible processes. The experimental verification of the onsager reciprocal relations.*
Chem. Rev., 60, 15-37.

(33) NEMETHY G. and SCHERAGA H.A. - 1962 - *Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water.*
J. Chem. Phys. vol.36, n°12, 3382-3400.

(34) PENMAN H.L. - 1940 - *Gas and vapor mouvement in Soil, I.*
J. Agr. Sci., 30, 437-462.

(35) PHILIP J.R. and DE VRIES D.A. - 1957 - *Moisture movement in porous materials under temperature gradients.*
Trans. Am. Geo. Union, vol. 38, n°2, pp.222-232, April.

(36) PHILIP J.R. - 1957 - *Evaporation and moisture and heat fields in the soil.*
Jour. of Meteorology, 14, 4, 354-366.

(37) PHILIP J.R. - 1961 - *The theory of heat flux Meters.*
J. Geoph. Res. Vol. 66, n°2, Feb., 571-579.

(38) PHILIP J.R. - 1969 - *The soil-plant-atmosphere continuum in the hydrological cycle.*
Hydrological Forecasting. Technical Note n°92. VMO - n°228 TP. 122.

(39) RAATS P.A.C. and KLUTE A. - 1968 - *Transport in soils : the balance of mass.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc. Vol. 32, n°2, 161-166.

(40) RAATS P.A.C. and KLUTE A. - 1968 - *Transport in soils : the balance of momentum.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc. vol. 32, n°4, 452-456.

(41) ROLLINS R.L. , M.G. SPANGLER, and D. KIRKHAM - 1954 - *Movement of soil moisture under a thermal gradient.*
Highway Res. Board Proc. 33, 492-508.

(42) ROSE C.W. - 1966 - *Agricultural Physics. Pergamon Press.*

(43) TAYLOR S.A. and CARY J.W. - 1960 - *Analysis of the simultaneous flow of water and heat or electricity with the thermodynamics of irreversible processes.*
7yh. Intern. Congress of Soil Sc., Madison, Wisc. U.S.A.

(44) TAYLOR S.A.- 1962 - *The influence of temperature upon the transfer of water in soil systems.*
Mederdelingen, Landbouwhogeschool, Ghent, 27, 535-549.

(45) TAYLOR S.A. and CARY J.W. - 1964 - *Linear equations for the simultaneous flow of matter and energy in a continuous soil system.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 28, 167-172.

(46) TOPP G.C. et MILLER E.E. - 1966 - *Hysteretic moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass bead media.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., 30, (156-162)

(47) TRUESDELL C. - 1962 - *Mechanical basis of diffusion.*
J. Chem. Phys. Vol. 37, n°10, 2336-2344.

(48) TRUESDELL C. - 1969 - *The Onsager relations,* in *Rational Thermodynamics, Mc. Graw Hill Book Company.*

(49) VACHAUD G. et GUELIN P. - 1969 - *Equations et modèles mathématiques pour le calcul des transferts d'eau dans la zone de sol non saturée.*
La Houille Blanche, n°8, 817-827.

(50) VACHAUD G. et WAKIL M. - 1970 - *Etude expérimentale des phénomènes d'hystérésis dans les écoulements en milieux poreux non saturés. Etude de la conductivité hydraulique.*
C.R.A.S., t. 171 (175-178).

(51) Van BAVEL C.H.M. - 1952 - *Gaseous diffusion and porosity in porous media.*
Soil Sc., 73, 91-104.

(52) Van WIJK W.R. - 1963 - *Physics of Plant Environment .*
North Holland Publishing Company, Amsterdam.

(53) Van WIJK W.R. and SCHNEIDER T. - 1965 - *Transfer and transformation of energy and mass in the soil.*
Proc. of the Copenhagen Symposium. UNESCO Nat. Resources Res. V, Paris, p. 85-94.

(54) WEEKS L.V., RICHARDS S.J. and LETEY J. - 1968 - *Water and Salt transfer in soil resulting from thermal gradients.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 32 n°2, 193-197.

(55) WIERENGA P.J. and DE WIT C.T. - 1970 - *Simulation of heat transfer in soils.*
Soil Sc. Soc. Am. Proc., vol. 34, n°6, 845-848.

E R R A T A

Page 9, ligne 4 , lire : ρ_{vs} étant la masse volumique de la vapeur saturante à la même température.

Au lieu de : ρ_{vs} étant la pression de la vapeur saturante à la même température.

Page 30, ligne 10, lire : $(J_w)_{x,t} = L_{ww} (\nabla\psi - \Gamma_w \nabla T)_{x,t}$

Au lieu de : $(J_w)_{x,t} = L_{ww} (\nabla\psi - \Gamma_w \nabla T)_{w,t}$

Page 46, ligne 14, lire : J_{C-T}

Au lieu de : C_{C-T}

Page 57, ligne 11, lire : $$\varphi = \frac{(\nabla T)_{ma}}{a(\nabla T)_{ma} + \theta(\nabla T)_{mv} + (1-a-\theta)(\nabla T)_{ms}}$$

Au lieu de : $$\varphi = \frac{(\nabla T)_{ma}}{a(\nabla T)_{ma} + (\nabla T)_{mv} + (1-a-\theta)(\nabla T)_{ms}}$$

Page 70, ligne 20, lire : $a + \theta$

Au lieu de : $a +$

Page 71, ligne 10 : Comme page 57, ligne 11.

Page 89, ligne 18, lire : in a medium sand.

Au lieu de : unsaturated porous media.